ACADÉMIE DES SCIENCES.

SEANCE DU LUNDI 50 OCTOBRE 1950.

PRÉSIDENCE DE M. GASTON JULIA.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le Président souhaite la bienvenue à M. Stanislas Ulam, Attaché au Laboratoire scientifique de Los Alamos, États-Unis.

M. Roger Heim s'exprime en ces termes :

La deuxième Assemblée Générale de l'Union Internationale pour la Protection de la Nature s'est tenue à Bruxelles du 18 au 23 octobre 1950. L'Académie avait bien voulu y déléguer M. A. Chevalier, qui ne put s'y rendre, M. M. Caullery et moi-même qui y assistèrent. Une fois de plus cette réunion a permis de mettre en évidence le danger grandissant qui menace partout à la surface de notre planète, les faunes, les flores et les sols, de plus en plus exposés aux effets de la monoculture extensive, des feux de brousse et de l'érosion. Un nouveau cri d'alarme a été jeté devant la situation tragique de l'Afrique, dont notre confrère M. A. Chevalier se faisait récemment ici-même l'écho. Partout, le capital que représentent les ressources naturelles dites renouvelables se trouve irrémédiablement exposé aux effets d'exploitations inspirées du profit immédiat et de l'ignorance.

L'Assemblée a rendu hommage à l'activité remarquable du Secrétariat et du Bureau de l'Union, en premier lieu de son Secrétaire général, M. J.-P. Harroy. Mais l'œuvre amorcée risque de ne point survivre si l'aide financière des Gouvernements continue à lui faire défaut. Seuls jusqu'ici le Luxembourg, la Hollande, la Suisse et la Belgique ont adhéré à l'Union. Le gouvernement de la France, pourtant puissance invitante lors de l'Assemblée constitutive de l'Union Internationale pour la Protection de la Nature, tenue à Fontainebleau en octobre 1948, n'a pas cru devoir répondre favorablement jusqu'ici à l'appel qui lui a été adressé ni satisfaire aux obligations morales qui découlaient de sa propre initiative.

A ce propos, il convient sans doute de calmer les inquiétudes que pourraient formuler les pouvoirs publics, en réaffirmant que les résolutions adoptées par l'Union ne sauraient lier automatiquement les Gouvernements participants

50

mais qu'elles ont seulement pour but de les informer et de les aider à établir des textes ou des règlements qui soient en harmonie avec ces résolutions.

L'U. N. E. S. C. O., en s'intéressant au domaine essentiel de l'éducation — inscrit en tête d'urgence parmi les préoccupations de l'Union — a pu apporter à celle-ci une aide matérielle indispensable, qui continue à s'appliquer à un programme précis en voie de réalisation, dont la matière est seule susceptible d'initier les opinions à la gravité des problèmes que pose la conservation des sols et de la vie sauvage. Mais d'autres besognes sont urgentes à couvrir : la diffusion d'informations, la documentation, les publications, le fonctionnement d'un service de sauvegarde des espèces en voie de disparition. La compréhension des pouvoirs publics, des autorités dans nos territoires africains, des groupements scientifiques du monde entier, est indispensable à la poursuite de l'œuvre entreprise dont il n'est pas exagéré de dire que l'avenir même de l'Humanité dépend en partie.

L'Académie ne manquera pas de continuer à marquer l'intérêt qu'elle porte aux problèmes qui sont la raison d'être de l'U. I. P. N., ainsi qu'au développement de cette Union et à l'efficacité de son action.

M. MAURICE DE BROGLIE fait hommage d'un Ouvrage de M. René RENAULT, intitulé : Chimie nucléaire, dont il a écrit la Préface.

L'Ouvrage suivant est présenté par M. Louis Fage :

René Jeannel. Hautes montagnes d'Afrique. Vers les neiges éternelles sous l'Équateur.

CORRESPONDANCE.

- M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :
- 1° Résultats des campagnes scientifiques accomplies sur son yacht par Albert I^{er}, Prince souverain de Monaco. Fascicules 109 et 110.
- 2º Résistance des matériaux et élasticité. Cours professé à l'École des Ponts et Chaussées, par Gaston Pigeaud, Troisième édition. Tome II.
- 3° Mémorial des Sciences mathématiques. Fascicule 100 : Formulaire pour le calcul symbolique, par MM. N. W. Mc Lachlan et Pierre Humbert. Deuxième édition.
- 4° Id. Fascicule 113 : Supplément au formulaire pour le calcul symbolique, par MM. N. W. Mc Lachlan, Pierre Humbert et L. Poli.
- 5° Id. Fascicule 114: Les fonctions définies-positives et les fonctions complètement monotones. Leurs applications au Calcul des Probabilités et à la Théorie des espaces distancés, par M. Ky FAN.

THÉORIE DES NOMBRES. — Sur les approximations diophantiennes linéaires réelles (I). Problème homogène. Note (*) de M. CLAUDE CHABAUTY et M¹¹⁶ ELISABETH LUTZ, présentée par M. Paul Montel.

On pose $L_i(X, A) = a_{i1}x_1 + ... + a_{iq}x_q + u_i$, $1 \le i \le p, p + q = n, X = (x_1, ..., u_p) \in \mathcal{X}$, $A = (a_{14}, ..., a_{pq}) \in \mathcal{X}$; \mathcal{X} , resp. \mathcal{A} , espace numérique réel à n, resp. pq dimensions; $L(X, A) = Max(|L_i(X, A|), H(X) = Max(|x_j|), K(A) = Max(|a_{ij}|)$. Pour A fixe les $L_i(X, A)$ forment un système linéaire en X qu'on notera L_A , $L_A \prec \varphi$ signifiera que pour tout t assez grand il y a une solution X entier $\neq 0$ à $L(X, A) \le \varphi(t)$, $H(X) \le t$. $X \in \mathcal{X}$ et $\neq 0$ étant donné on note V(X) la variété L(X, A) = 0 dans \mathcal{A} . Étant donné un polynome $P \not\equiv 0$ en a_{ij} et à coefficients entiers b_s , b_0 étant le terme constant, $Max(|b_s|; s \not\equiv 0) + d^0 P - 1$ s'appellera la hauteur de P et de l'hypersurface P0 définie dans P2 appellera la hauteur de P3 et de l'hypersurface P3 sera dit hibre s'il n'est dans aucun P4. Si P5 a n'est pas libre on note P6 plus petit P6 tel que P6 et de l'hypersurface P8 sera dit hauteur P9 et de l'hypersurface P9 et de l'hypersurface

Théorème I. — Si p < n/2 on peut trouver un élément libre $T \in \mathcal{A}$ tel que $L_T \prec \varphi$, $\varphi(t)$ étant une fonction > 0 décroissante arbitraire.

On construira en effet une suite de points rationnels $A_h \in \mathcal{A}$, une suite de points entiers $X_h \in \mathcal{X}$ avec $H(X_{h+1}) > H(X_h)$, $L(X_h, A_h) = 0$, et une suite d'ensembles D_h de α définis par $L(X_h, A) < \varphi(H(X_{h+1}))$, $K(A - A_h) < c_h$, c_h constante > o telle que $\overline{D}_{h+1} \subset D_h \cap \bigcap_{h=1}^{\infty} S(h)$. Les \overline{D}_h ont un point commun T nécessairement libre, tel que $L(X_h, T) \angle \varphi(H(X_{h+1}))$ pour tout h, d'où $L_T \prec \varphi$. Construisons ces suites. On prend $A_i \in \mathcal{X}$ rationnel \neq o arbitraire, $X_i \in \mathcal{X}$ solution entière \neq o de L(X, A₁) = 0, puis P₁ $\in \Gamma S(H(X_1))$ et rationnel. Le système $L(X, A_1) = 0$ et $L(X, P_1) = 0$ admet une solution X_2 entière $\neq 0$ et par construction $H(X_2) > H(X_1)$. On définit alors D_1 par $L(X_1, A) < \varphi(H(X_2))$ et $K(A_1 - A) < c_1, c_1 > 0$ et assez petit pour que $\overline{D}_1 \subset (S(I(A_1) - I))$ Comme $P_1 \in V(X_2)$ variété algébrique irréductible, et $P_1 \notin S(H(X_1))$, $S(H(X_i))$ ne peut contenir un voisinage de A_i sur $V(X_i)$ donc on peut trouver A_2 rationnel sur $V(X_2) \cap D_1 \cap \bigcap S(H(X_1))$ et par conséquent I(A2) > I(A1). On voit aisément qu'on peut continuer la construction et obtenir les suites voulues. On peut montrer qu'on a un résultat analogue pour $p \ge n/2$ si l'on remplace les W par une famille dénombrable de variétés algébriques de dimensions $\leq pq - 2p + n + 1$ (dimension du cône F engendré par les V(X) passant par un A∈ a donné).

^(*) Séance du 23 octobre 1950.

Appelons pn^{-1} l'indice du système L_A ; nous dirons que A est impur si l'on peut trouver un système L_A d'indice $p'n'^{-1} > pn^{-1}$ et subordonné à L_A [i. e. il existe une substitution linéaire homogène à coefficients entiers $X = \mathfrak{T}(X')$ telle que $L(\mathfrak{T}(X'), A) = 0$ définisse dans l'espace \mathfrak{T}' des X' la même variété que L(X', A') = 0].

Théorème II. — Si $p \leq 2(n-1)/3$ on peut trouver un élément pur $T \in \alpha$ tel que $L_T \prec \varphi$, $\varphi(t)$ étant une fonction > 0 décroissante arbitraire.

En effet les $A \in \mathfrak{A}$ impurs forment une famille dénombrable de variétés de dimensions $\angle pq - q + 1 \angle pq - 2p + n + 1$.

Théorème III. — Si $n/2 il existe un <math>A \in A$ libre tel que

$$L_{\mathbf{A}} \prec \psi(t) t^{-q/(p-1)}$$

 $\psi(t)$ étant une fonction > o croissante tendant vers $+ \infty$ avec t.

Soit $s = \chi(t)$ la fonction définie par $2nt = \psi(s)^{p-1}$ et $\varphi(t) = 2^{-1}\chi(t)^{-n}$. Soit $L_j^*(Y, A^*) = y_j - a_{ij}v_i - \ldots - a_{pj}v_p$, $j = 1, \ldots, q$ ûn système avec A^* pur et $L_{A^*}^* \prec \varphi$, où $L^*(Y, A^*) = \operatorname{Max}(|L_j^*(Y, A^*)|)$, $H^*(Y) = \operatorname{Max}(|v_i|)$. Prenons $L_i(X, A) = a_{ii}x_i + \ldots + a_{iq}x_q + u_i$, $i = 1, \ldots, p$. On a pour tout X et tout Y

(1)
$$n(LH^* + L^*H) \ge |\Sigma L_i v_i + \Sigma L_j^* x_j| = |\Sigma u_i v_i + \Sigma x_j y_j| = |XY|$$

Supposons l'énoncé faux. Pour des valeurs arbitrairement grandes de z il n'y a pas de solution entière \neq 0 à $L(X, A) \leq \psi(z) z^{-q/(p-1)}$ et $H(X) \leq z$.

Par un théorème connu de Minkowski, il en résulte que pour ces z, il y a n solutions entières linéairement indépendantes à

(2)
$$L(X, \Lambda) < \psi(z)^{1-p}, \quad H(X) < z^{\frac{(n-1)}{(p-1)}} \psi(z)^{-p}.$$

Etant donné une solution entière $Y \neq 0$ à $L^*(Y, A^*) \leq \varphi(t)$, $H^*(Y) \leq t$, associons une solution entière X de (2) telle que $XY \neq 0$; alors (1) devient

(3)
$$t\psi(z)^{1-p} + \varphi(t)\psi(z)^{-p} z^{\frac{(n-1)}{(p-1)}} \ge n^{-1},$$

qui, pour $t = (2n)^{-1} \psi(z)^{p-1}$ (valeur acceptable si z assez grand), conduit à une contradiction avec le choix de φ .

En particulier, pour toute « signature » (p, n) ($1 \le p < n$), différente de la signature (1, 2) il y a des A purs tels que $L_A \prec t^{\epsilon-q/p}$ pour $\epsilon > 0$ convenable. Ces résultats généralisent des résultats connus de Kintchine (1, 2).

⁽¹⁾ Cf. Kosma, Diophant. Approx., Erg. Math. 4, Springer, 1936, p. 69, th. 8.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur quelques applications d'un théorème de Laguerre-Polya. Note de M. Maurice Parodi, présentée par M. Henri Villat.

Application d'un théorème de Laguerre à l'étude des zéros réels de certaines transcendantes.

Laguerre (OEuvres, t. I) a énoncé et M. Polya (1) a établi le théorème suivant : soit l'intégrale réelle

$$\varphi(s) = \int_{s}^{\infty} e^{-st} f(t) dt$$

convergente pour $s > s_0$, si la fonction f(t) est telle que l'on puisse partager l'intervalle $(o, +\infty)$ en v + 1 intervalles partiels de manière que :

1° f(t) ne soit identiquement nulle dans aucun de ces intervalles;

 $2^{\circ} f(t)$ soit de même signe dans chacun d'eux séparément;

3° f(t) soit de signe contraire dans deux intervalles voisins, alors la fonction $\varphi(s)$ a au plus v zéros réels supérieurs à s_0 .

Nous nous proposons de montrer sur des exemples comment ce théorème permet d'étudier le nombre des zéros réels de diverses fonctions définies par une intégrale dépendant d'un paramètre.

Dans ce qui suit, $P_m(t)$ représentera un polynome de degré m ayant μ zéros réels positifs distincts.

1. Soit la fonction

$$f(t) = e^{-x_0 t} P_m(t)$$
 $(x_0 \text{ r\'eel}).$

Posons, au sens de Laplace, $P_m(t) \supset \varphi(s)$; l'image de f(t) est $\varphi(s+x_0)$. Envisageons maintenant la fonction $t^n f(t^2)$ (n > 0):

$$t^n f(t^2) = t^n e^{-x_0 t^2} P_m(t^2).$$

Pour que cette fonction ait une image il faut $x_0 > 0$, alors $s_0 = -\infty$; d'autre part $t^n f(t^2)$ présente $\mu + 1$ intervalles satisfaisant au théorème de Laguerre, son image aura donc au plus μ zéros réels positifs. Il en résulte que la fonction

$$\int_{0}^{\infty} e^{-\frac{s^4x}{2}} \operatorname{H} e_n\left(\frac{sx}{2}\right) \varphi(x^{-1} + x_0) x^{\frac{n-1}{2}} \frac{dx}{2} \subset t^n f(t^2),$$

où $\varphi(s)$ est l'image de $P_m(t)$ et $He_n(t)$ le polynome d'Hermite d'ordre n, aura au plus μ zéro réels, sous réserve de la convergence de l'intégrale.

2. Soit toujours la fonction $f(t) = e^{-x_0 t} P_m(t)$ et considérons la fonction

$$f(e^t - 1) = e^{x_0} e^{-x_0 e^t} P_m(e^t - 1) \qquad (x_0 > 0)$$

⁽¹⁾ Comptes rendus, 156, 1913, p. 996.

f(e'-1) présente $\mu+1$ intervalles satisfaisant aux conditions du théorème avec $s_0 = -\infty$; il s'ensuit que la fonction

$$\frac{1}{s\Gamma(s)}\int_{0}^{\infty}e^{-x}x^{s}\varphi(x+x_{0})\operatorname{C}f(\dot{e}^{t}-1),$$

où $\varphi(s) \subset P_m(t)$, admet au plus μ zéros réels.

3. Soit la fonction $f(t) = e^{-\frac{1}{t}} P_m(t)$ et considérons la fonction $t^r f\left(\frac{1}{t}\right)$; on a

 $t^{\nu} f\left(\frac{1}{t}\right) \supset s^{-\frac{\nu+1}{2}} \int_{0}^{\infty} \mathbf{J}_{\nu+1}\left(2\sqrt{xs}\right) x^{\frac{\nu+1}{2}} \varphi(x) dx,$

où

 $\varphi(s) \subset e^{-\frac{1}{\ell}} P_m(t)$

Or,

$$t^{\prime} f\left(\frac{\mathbf{I}}{t}\right) = t^{\prime} e^{-t} \mathbf{P}_{m}\left(\frac{\mathbf{I}}{t}\right).$$

Supposons $\nu \geq m$, cette fonction admet une image; d'autre part on peut définir $\mu + 1$ intervalles satisfaisant aux conditions précitées, avec $s_0 = -1$. Ainsi, sous réserve de la convergence de l'intégrale, et si $\nu \geq m$, la fonction

$$s^{-\frac{\nu+1}{2}} \int_{0}^{\infty} J_{\nu+1}(2\sqrt{xs}) x^{\frac{\nu+1}{2}} \varphi(x) dx$$

admet au plus p. zéros réels supérieurs à - 1.

4. On pourrait multiplier les applications; par exemple, si $f(t) \supset \psi(s)$ on sait que

 $f(t) \frac{\mathrm{ch}}{\mathrm{sh}} (\alpha t) \supset \frac{1}{2} [\psi(s-\alpha) \pm \psi(s+\alpha)].$

Les fonctions $f(t)_{\rm sh}^{\rm ch}(\alpha t)$ ont le même nombre de zéros réels que f(t), mais l'abscisse de convergence peut être différente, soit s_0' sa valeur. Le théorème de Laguerre-Polya permet immédiatement de trouver le nombre maximum des zéros réels des fonctions $\psi(s-\alpha) \pm \psi(s+\alpha)$, supérieurs à s_0' .

Cette remarque appliquée, par exemple, aux fonctions faisant l'objet des sections précédentes conduit à des résultats qui seront, avec d'autres, publiés dans un autre Recueil.

GÉOMÉTRIE. — Sur la géométrie du tétraèdre. Note (*) de M. Alphonse Marmion, présentée par M. Élie Cartan.

La présente Note fait suite à une Note antérieure (1) dont nous conservons les notations.

^(*) Séance du 3 juillet 1950.

⁽¹⁾ Comptes rendus, 230, 1950, p. 1924-1926.

La cubique gauche lieu des orthopôles des droites d'un faisceau de centre O et de plan P devient une cubique plane à point double, dans le plan podaire de O, lorsque ce point est sur la surface S, une droite dans le plan podaire perpendiculaire à la direction des droites du faisceau lorsque O est à l'infini. Lorsque P est parallèle à une arête de T' il Y a une droite adjointe dans le faisceau et, la cubique contenant une droite d'orthopôles, le véritable lieu est une conique. C'est une droite lorsque P est parallèle à deux arêtes opposées de P'. Lorsque P est un plan adjoint, toutes les droites du faisceau ont même orthopôle W et la cubique se réduit à trois droites d'orthopôles issues de W.

Le lieu des orthopôles des droites d'un plan P est une surface réglée unicursale R, du 5° ordre, qui contient les hauteurs de T'. Elle coupe le plan de l'infini suivant trois droites et une conique, qui est déterminée par les points à l'infini des hauteurs de T' et le point à l'infini I des perpendiculaires au plan P. Les génératrices de R sont les trisécantes d'une courbe gauche du 6° ordre qui a un point triple en I et est courbe double de la surface. Les plans bitangents de R forment une développable de 6° classe ayant le plan de l'infini pour plan tangent triple. La surface R a même contour apparent sur le plan P que la surface N.

Lorsque P est parallèle à une arête de T', R contient un paraboloïde hyperbolique engendré par les droites d'orthopôles des droites adjointes et le véritable lieu est une surface réglée du 3° ordre. C'est un plan si P est parallèle à deux arêtes opposées de T'. Si P est un plan adjoint toutes les droites ont même orthopôle et la surface R se réduit au lieu des droites d'orthopôles des droites adjointes du plan (3 plans à distance finie).

Le lieu des orthopoles des droites d'une série réglée d'ordre n est une courbe d'ordre 3n ayant n points sur chaque hauteur de T'. En particulier le lieu des orthopôles des droites d'un système réglé d'une quadrique est une courbe gauche du 6° ordre et les courbes relatives aux deux systèmes réglés d'une même quadrique coupent chaque hauteur de T' aux deux mêmes points.

Le lieu des orthopôles des droites d'un cône d'ordre n, de sommet O est une courbe d'ordre 3 n située sur la surface cubique lieu des orthopôles des droites de la gerbe de centre O et ayant un point multiple d'ordre n en chacun des quatre points doubles de cette surface.

Le lieu des orthopoles des tangentes à une courbe plane de classe n, de plan P est une courbe d'ordre 3 n située sur la surface R relative au plan P, surface dont elle rencontre chaque génératrice en n points.

Le lieu des orthopoles des droites d'une congruence (m, n) est une surface d'ordre 3m + 5n qui contient les hauteurs de T' comme droites multiples d'ordre n. Elle contient aussi 6m droites qui rencontrent chacune deux hauteurs de T' (les droites d'orthopôles des 6m droites adjointes appartenant à la congruence).

On sait que le lieu des droites qui ont un orthopôle donné est une surface

réglée du 8° ordre contenant les arêtes de T(2). Toutes ces surfaces contiennent les droites à l'infini des faces de T' et les courbes du 4° ordre suivant lesquelles elles coupent en outre le plan de l'infini passent par les six points adjoints.

Les droites qui ont leur orthopôle sur une courbe d'ordre n engendrent une

congruence (3n, 5n).

Les droites qui ont leur orthopôle sur une surface d'ordre n engendrent un complexe d'ordre 3n. Le complexe a n plans principaux parallèles à chaque face de T', soit 4n au total, dont toutes les droites appartiennent au complexe. Il a 6 points principaux, les points adjoints, toutes les droites issues de ces points étant droites multiples d'ordre n du complexe.

Les droites qui ont leur orthopôle à l'infini sont celles qui rencontrent la courbe à l'infini de la surface S (complexe cubique spécial). Dans ce cas le complexe a une infinité de points principaux et les plans principaux coïncident

avec le plan de l'infini.

Les droites qui ont leur orthopôle sur l'hyperboloïde des hauteurs forment un complexe de degré 6 qui se décompose en 4 complexes linéaires spéciaux ayant comme axes les droites à l'infini des faces de T' et le complexe tétraédral de T auquel appartiennent les droites rencontrant les hauteurs de T.

MÉCANIQUE ONDULATOIRE. — Sur le principe de décomposition spectrale dans la théorie des particules de spin supérieur à 1/2. Note de M. SERGE SLANSKY, présentée par M. Louis de Broglie.

L'application du principe de décomposition spectrale à la fonction d'onde d'une particule de spin 1 ou supérieur n'est généralement légitime que pour les opérateurs dont les fonctions propres satisfont les équations d'ondes. Il en résulte une distinction entre la densité de valeur moyenne de la position et la densité de probabilité de présence de particule.

1. La particule de spin maximum s=n/2 résultant de la fusion de n corpuscules de spin 1/2 admet n équations d'ondes qui ne sont compatibles (pour $s \ge 1$) que si la fonction d'onde initiale satisfait (n-1) équations de condition $\binom{1}{2}$ de la forme

$$G_{q}\Psi = \left[\frac{\overrightarrow{\alpha}^{(1)} - \overrightarrow{\alpha}^{(q)}}{2}\overrightarrow{P} + \frac{\alpha_{4}^{(1)} - \alpha_{4}^{(q)}}{2}m_{0}c\right]\Psi = 0.$$

Si l'on prend un opérateur quelconque satisfaisant aux conditions généralement imposées aux opérateurs représentant des grandeurs physiques (valeurs propres réelles, système complet de fonctions propres), il peut arriver que ses fonctions propres ne satisfassent pas les équations (1), donc ne repré-

⁽²⁾ C. Servais, Bull. Acad. Belgique, 1922, 3° communication, § 29.

⁽¹⁾ L. DE BROGLIE, Théorie générale des particules à spin.

sentent pas des états possibles de la particule. Cela signifie que l'état de la particule après la mesure ne peut être décrit par la fonction \(\Psi \) (pour le décrire il faudrait remplacer \(\Psi \) par une fonction plus générale définie dans l'espace de configuration du système formé par les constituants élémentaires de la particule). Il en résulte que dans ce cas les coefficients du développement de \(\Psi \) suivant les fonctions propres de l'opérateur n'ont pas une signification physique directe, et le principe de décomposition spectrale peut perdre sa valeur. On peut ainsi expliquer le fait, signalé précédemment (2), que l'expression de certaines valeurs moyennes en théorie du photon peut différer de celle que donnerait l'application directe des principes généraux.

L'application du principe de décomposition spectrale à la fonction d'onde d'une particule de spin supérieur à 1/2 n'est donc légitime, en général, que pour les opérateurs dont les fonctions propres satisfont les équations de condition (1).

Si cette condition est remplie, on peut considérer le carré du module du coefficient d'une fonction propre dans le développement de la fonction d'onde comme la probabilité de la valeur propre correspondante, à condition de prendre pour les fonctions propres la même normalisation que pour \Psi. Comme on sait, on prend comme condition de normalisation de \Psi

(2)
$$\int \Psi^* \frac{B_4^{(1)} + \ldots + B_4^{(n)}}{n} \Psi \, dx \, dy \, dz = 1,$$

avec

(3)
$$B_{\star}^{(p)} = \mathbf{A}_0 \, \boldsymbol{\alpha}^{(p)}, \quad \mathbf{A}_0 = \prod_{p} \boldsymbol{\alpha}_{\lambda}^{(p)}.$$

2. Des considérations précédentes on déduit que le principe de décomposition spectrale peut s'appliquer à des grandeurs comme l'énergie ou le spin, par exemple. En effet, les équations d'onde peuvent être satisfaites par des ondes planes monochromatiques qu'on peut diviser en composantes correspondant aux différents états de spin. Par contre, on peut montrer qu'en général le principe de décomposition spectrale ne s'applique pas aux coordonnées x, y, z. En effet, en appliquant aux premiers membres des équations (1) l'opérateur A_0 , en intégrant dans tout l'espace et en séparant la partie réelle de la partie imaginaire dans l'intégrale, on trouve que toute solution de (1) vérifie les relations

(4)
$$\int \Psi^* \frac{B_*^{(1)} - B_*^{(q)}}{2} \Psi \, dx \, dy \, dz = 0.$$

Supposons que toutes les fonctions propres de x, y, z qui se trouvent dans le développement de Ψ satisfassent la relation (4). Cette relation devrait alors être vérifiée par une fonction qui serait égale à Ψ dans une région de l'espace et nulle ailleurs, donc elle serait vérifiée par Ψ indépendamment du domaine

⁽²⁾ Comptes rendus, 230, 1950, p. 275-276 et 404-406.

d'intégration. On devrait alors avoir en chaque point

(5)
$$\Psi^* \frac{B_k^{(1)} - B_k^{(q)}}{2} \Psi = 0,$$

relation qui est vérifiée par une onde plane monochromatique, mais généralement pas pour une fonction d'onde quelconque. Nous déduisons de là qu'en dehors du cas particulier où Ψ vérifie la relation (5), la quantité

$$\rho = \Psi^{\star} \frac{B_{\star}^{(1)} + \ldots + B_{\star}^{(n)}}{n} \Psi$$

n'a pas le sens physique d'une densité de probabilité de présence, mais représente simplement une densité de valeur moyenne de la position de la particule.

OPTIQUE ÉLECTRONIQUE. — Détection et mesure directe de l'astigmatisme d'ellipticité d'une lentille électronique. Note (*) de M. RAYMOND CASTAING, présentée par M. Louis de Broglie.

L'observation de la distorsion affectant l'image d'un fil au microscope à ombre constitue une méthode de détection sensible de l'astigmatisme d'ellipticité d'une lentille électronique.

Nous avons appliqué à une lentille électronique électrostatique ($f=14^{\rm mm}$, $C_s=20^{\rm cm}$) la méthode de détection et de mesure de l'astigmatisme d'ellipticité décrite dans une Note précédente (¹). La lentille était utilisée comme seconde lentille réductrice dans un microscope à ombre, le diamètre gaussien de la sonde obtenue étant voisin de o^µ, 1. L'objet, constitué par un fil très fin coupant perpendiculairement le rayon moyen, était projeté par le faisceau d'électrons sur un écran fluorescent placé à $55^{\rm cm}$ environ de la lentille. Par légère modification de la distance focale au moyen d'un potentiomètre haute tension, la sonde pouvait être abaissée progressivement de manière à traverser le plan de l'objet; on réalise ainsi un dispositif équivalent à celui décrit précédemment (¹).

Les fils utilisés, dont le diamètre pouvait être inférieur à o^µ, 1, étaient des fils de plexiglass obtenus par étirage d'une solution concentrée de plexiglass dans l'aniline; ils étaient ensuite métallisés par vaporisation de chrome dans le vide, de façon à les rendre conducteurs et résistants au bombardement électronique.

La succession des images obtenues par variation de la mise au point pour un fil de diamètre o^{μ} , 3 environ orienté à 45° des focales est représentée sur la figure 1 b. La grande ouverture utilisée ($\alpha = 1/20$ environ) permet l'obser-

^(*) Séance du 23 octobre 1950.

⁽¹⁾ Comptes rendus, 231, 1950, p. 835.

vation de l'ensemble du phénomène de distorsion. On peut voir la concordance des images expérimentales avec les courbes théoriques représentées sur la figure 1 a et déduites de l'assimilation de la surface d'onde à un ellipsoïde à trois axes inégaux (†).

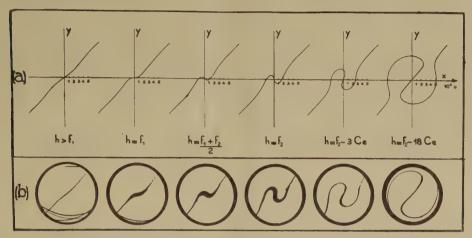


Fig. 1.

L'image n° 3, qui correspond à une position du fil à mi-distance entre les deux focales, recoupe la direction de la deuxième focale à la demi-ouverturc $u_0 = 1$, $15 \cdot 10^{-2}$. On peut en déduire le coefficient d'astigmatisme $C_e = 27^{\mu}$ par la relation $C_e = C_s u_0^2(^4)$. Il s'agit là d'un astigmatisme artificiellement renforcé, le coefficient d'astigmatisme propre de la lentille fraîchement nettoyée étant de l'ordre de 10^{μ} .

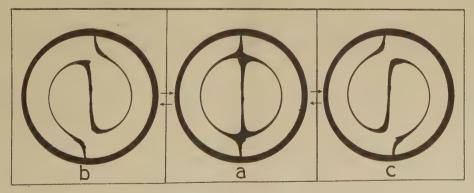


Fig. 2.

Cette méthode nous a permis de suivre la variation et la disparition de l'astigmatisme d'ellipticité lors de la mise en œuvre d'un dispositif correcteur analogue à celui proposé par Bertein (2). Par correction de l'astigmatisme,

⁽²⁾ Comptes rendus, 225, 1947, p. 801-803.

l'image n° 6 de la figure 1 b passe à l'aspect droite + cercle représenté sur la figure 2 a et dans lequel la distorsion est due à la seule aberration sphérique. Un déréglage du système correcteur entraînant un astigmatisme résiduel $\Delta C_e = o^{\mu}, 5$ suffit à faire tendre l'image vers l'un ou l'autre des aspects 2 b ou 2 c, ce qui montre la sensibilité de cette méthode de détection. Son principal

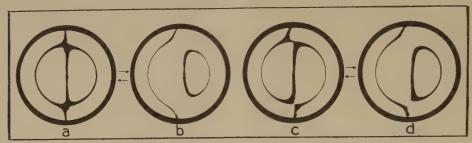


Fig. 3.

avantage consiste d'ailleurs dans le fait qu'elle s'applique à la lentille seule et n'est pas influencée par les défauts externes de l'appareil (instabilités électriques, vibrations mécaniques ou électromagnétiques). Une vibration par exemple fait osciller l'image entre les aspects représentés sur les figures 3a et 3b (image moyenne à symétrie axiale) dans le cas d'une lentille dépourvue d'astigmatisme, ou bien entre les aspects 3c et 3d (image moyenne dissymétrique) dans le cas d'une lentille astigmatique.

EFFET RAMAN. — Les fréquences de vibration des hydrates d'ions. Note de M. Jean-Paul Mathieu, présentée par M. Jean Cabannes.

La fréquence de pulsation des assemblages octaédriques ou tétraédriques formés par les cations hydratés a été mise en évidence dans le spectre Raman de sels cristallisés.

La recherche des raies Raman dues aux hydrates de cations, de formule $Me(OH_2)_n$, a été faite dans le spectre des solutions de sels de magnésium et d'aluminium par Silveira (¹). Cet auteur a observé des raies larges ou des bandes, situées entre 350 et 400 cm⁻¹, auxquelles il a attribué l'origine cherchée. La question est cependant compliquée par l'existence dans cette région du spectre, d'une part de bandes Raman dues à l'eau pure (²), d'autre part de bandes attribuées à des molécules indissociées de l'électrolyte dissous, aux fortes concentrations étudiées (³).

Nous avons étudié le spectre Raman de monocristaux de sels hydratés, où

⁽¹⁾ Comptes rendus, 195, 1932, p. 416; 197, 1933, p. 1035.

⁽²⁾ M. MAGAT, Comptes rendus, 196, 1933, p. 1981. (3) J. H. HIBBEN, J. Chem. Phys. 5, 1937, p. 710.

l'analyse au moyen des rayons X (*) montre l'existence de groupements $Me(OH_2)_6$ et où les complications précédentes n'existent plus. En même temps, nous avons pris le spectre des solutions aqueuses de certains de ces sels. Dans tous les cas, nous avons pu mettre en évidence au moins une raie polarisée, toujours large, dont la fréquence varie peu avec la nature de l'anion du sel, et qui est vraisemblablement due à la pulsation totalement symétrique de l'octaèdre $Me(OH_2)_6$.

(SO₄) [Mg(OH₂)₆], OH₂ orthorhombique : $\Delta v = 382 \text{ cm}^{-4}$; solution (NO₃)₂Mg, 3N:380; solution Cl₂Mg:376 (1).

 $(SO_4)[Zn(OH_2)_6], OH_2 \ orthorhombique: 371; (NO_3)_2[Zn(OH_2)_6] \ monoclinique: 377; (BrO_3)_2[Zn(OH_2)_6] \ cubique: 370; (ClO_4)_2[Zn(OH_2)_6] \ orthorhombique: 380; (SiF_6)[Zn(OH_2)_6] \ rhombo\'{e}drique: 388; solution (NO_3)_2Zn, 7N: 387; solution SO_4Zn, 5N: 370 (bande large); solution Cl_2Zn: 396 (5).$

Ces résultats confirment l'interprétation de Bauer et Silveira. Un certain nombre de raies observées dans le spectre Raman de cristaux d'autres cations pourraient recevoir la même interprétation : $Al(OH_2)_6$, $\Delta\nu=326$ dans l'alun de potassium cristallisé (°); 396 dans les solutions de sulfate et de nitrate (¹); $Cu(OH_2)_4$: 401 dans $(NO_3)_2Cu$, $9OH_2$; 390 à 435 dans les solutions de $(NO_3)_2Cu$ de 2N à 10N (7).

On peut calculer la fréquence totalement symétrique d'un ion hydraté $Me(OH_2)_6$ en forme d'octaè dre régulier, en admettant que l'énergie potentielle d'une molécule d'eau a l'expression :

$$\mathbf{U} = -\frac{\mu z e}{r^2} - \frac{\alpha z^2 e^2}{2r^3} - \frac{11,24.10^{-24} \alpha^{\frac{3}{2}} s^{\frac{1}{2}}}{r^6} - \frac{\mu^2 \mathbf{D}}{r^3} + \frac{\mathbf{K}}{r^n}.$$

Les quatre premiers termes, qui tiennent compte des énergies de Coulomb, de polarisation et de dispersion des molécules d'eau dans le champ de l'ion, ainsi que de leur répulsion mutuelle, ont été discutés par Bernal et Fowler (*); le dernier est un terme de répulsion entre le cation et l'eau. En prenant, pour $Mg(OH_2)_6: \mu=1,87\cdot10^{-18}, z=2, e=4,81\cdot10^{-10}, \alpha=1,48\cdot10^{-24}, s=8, D=1,188, n=7 \text{ (comme dans MgO), la condition } \frac{\partial U}{\partial r}=0 \text{ pour } r=2,18 \text{ Å donne } K=2,86\cdot10^{-58}, \text{ ce qui permet de calculer } \frac{\partial^2 U}{\partial r^2}=f \text{ et la fréquence cherchée } \Delta v=\sqrt{\frac{f}{m}}. \text{ On trouve } \Delta v=381 \text{ cm}^{-1}.$

⁽⁴⁾ Strukturberichte, passim.

⁽⁵⁾ J. H. HIBBEN, Proc. Nat. Acad. Sc., 18, 1932, p. 532.

⁽⁶⁾ J. P. MATHIEU et M. TOBAILEM, Comptes rendus, 231, 1950, p. 127.

⁽⁷⁾ Nous n'avons jamais retrouvé la bande $\Delta \nu = 279 \, \mathrm{cm}^{-1}$ que signale Silveira (*Comptes rendus*, 195, 1932, p. 652).

⁽⁸⁾ J. Chem. Phys., 1, 1933, p. 535.

PHOSPHORESCENCE. — Séparation des spectres dans les proches couches extérieures des corps phosphorescents à composition variable. Note (*) de M. Boris Prégel, présentée par M. Camille Gutton.

Dans une Note précédente (1) nous avons avons montré qu'il est possible de modifier le déclin de la luminescence par des processus intrinsèques de substitution. De tels processus, pour des combinaisons physico-chimiques à composition variable, sont représentés par des fonctions intégrales de forme

$$\theta = \int c^{\frac{1}{6}} n_0 e^{-\frac{1}{6}} d\mathfrak{C},$$

dans cette expression θ est la représentation fonctionnelle du déclin de la luminescence; c une constante; ε la période moyenne d'excitation; n_0 le nombre moyen des électrons actifs et t le temps.

Généralement cette expression intégrale doit être utilisée entre deux valeurs limites de bandes spectrales \mathcal{E}_{Λ} et \mathcal{E}_{B} .

On observe sur les photographies de spectres, qu'on appelle des spectres corpusculaires présentant des discontinuités brusques d'opacité. Dans ces conditions nous aurons théoriquement une représentation de la forme

$$\theta = \int_{\Lambda}^{a} c \frac{1}{\mathfrak{E}} n_{0} e^{-\frac{t}{\mathfrak{E}}} d\mathfrak{E} + \int_{a_{1}}^{b} c \frac{1}{\mathfrak{E}} n_{0} e^{-\frac{t}{\mathfrak{E}}} d\mathfrak{E} + \int_{b_{1}}^{c} c \frac{1}{\mathfrak{E}} n_{0} e^{-\frac{t}{\mathfrak{E}}} d\mathfrak{E} + \dots + \int_{r_{1}}^{\mathbf{B}} c \frac{1}{\mathfrak{E}} n_{0} e^{-\frac{t}{\mathfrak{E}}} d\mathfrak{E}.$$

Les énergies cinétiques correspondantes doivent être reliées par la relation d'Einstein aux fréquences de discontinuités dues aux absorptions brusques du corps.

Les échantillons destinés aux expériences sont des couches très fines étalées sur une plaque ronde de platine par précipitation électrique. Nous avons ainsi éliminé l'influence possible des effets secondaires dus aux matières enrobantes. La plaque ronde a 72^{mm} de diamètre et 0^{mm},5 d'épaisseur. La couche du produit phosphorescent est à peu près 0^{mm},01, donc de l'ordre des couches monogranulaires. Le corps phosphorescent est composé de divers activateurs dans des proportions d'équilibre physicochimique bien établies : RbNO₃, BiNO₃, LiCO₃, LiF, NaF, SrCO₃.

Les échantillons ont été activés pendant une minute par un rayonnement ultraviolet et pendant 1,10 de seconde par des rayons X ultra-durs. Pour éviter toute influence possible de la température, nous nous sommes servi de de l'électro-luminescence comme source d'excitation : un tube de Geissler à 10 000 V. L'électro-luminescence se produit à 10 000 V dans un gaz de haut

^(*) Séance du 23 octobre 1950.

⁽¹⁾ Comptes rendus, 231, 1950, p. 489.

degre de brillance contenu dans le tube; un rheostat regle l'intensité lumineuse. On obtient apres activation jusqu'a saturation complète, une émission du corps phosphorescent de spectre $A = 5055 \, \text{Å}$. Apres l'application rapide de 1-10 de seconde d'une nouvelle source excitatrice, ravons \ ultra-durs, on obtient l'interaction quasi instantanee entre l'absorption par le corps phosphorescent et son emission. Il se produit une raie noire d'extinction de 5 ro de seconde environ, plus la reer parition de l'emission avec un autre spectre visible. On passe ains, d'un spectre à l'autre avec une discontinuite dans le temps. Par exemple, suivant notre theurre i developpement de 6 en série d'integrales), on passe qui spectre A à un spectre a let non pas à un spectre a normalement prévu se. La la decroissance exponentielle, avec a>a; de même, en ce qui concerne un spectre que con que n qui se substituerait par n > n avant de terminer le evile de la reaction en B. Ces considerations theoriques confirment des faits d'experiences en accord complet avec la theorie quantique. Le fait de pouvoir faire varier les qualites optiques d'une combinaison phosphorescente a une grande importance pratique.

PHISTALE VILLEBEL. — Sur le mecanisme d'imassum des mésons et le la la le la paux. Note de M. Pierre Cuer, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous desirons dans cette Note signaler une analogie possible entre l'absorption et l'emission simple des mésons plans les novaux, analogie qui semble actuellement renure compte des principaux resultats expérimentaux connus dans ce domaine.

Dans les thermes de la produntion mesique, il est genéralement admis (avec un potentiel d'interaction quelconque qu'un meson peut être créé avec une certaine probabilie dans une interaction nucleon-nucléon quand l'énergie de probleme de système du neutre de gravité est égale à son énergie de masse ~ 1. Mel Ma. Millan et Teller 'our introduit dans le calcul du sem de treation un mobile ingenieur utilisant le mouvement des nucléons au sein des novaix qui explique les collisions favorables expérimentalement discretes à les energies incidentes inférieures à celles prévues par la dynamique de deux no ents soles. Il est regrettante que ces auteurs se soient uniquement places dans le système de l'observateur et aient neulige les reculs : en outre, la statistique de Fermi qu'ils utilisent est d'une validite très discutable pour les noyaux légers pratiquements expérimentés.

En consulerant se dement la conservation guitale de la quantité de mouve

^{(&}quot;) Séance du 23 octobre 1950.

⁽¹⁾ Phys. Rev., 72, 1947, p. 1.

ment et de l'énergie, Barkas (²) a donné une méthode simple et générale pour le calcul des seuils, méthode s'inspirant de la formule de la dynamique nucléaire rendue relativiste. Ses résultats ont été trouvés jusqu'ici en accord avec les courbes d'excitation expérimentales assez approximatives effectuées avec le carbone (³).

Une telle analogie entre les processus nucléaires et mésiques nous semble assez difficile à soutenir. Dans une réaction nucléaire où le modèle du noyau composé est valable ($E < 30 \, \text{MeV}$), l'énergie d'excitation est transmise globalement à la particule émise longtemps après (en $t > 10^{-20} \, \text{sec}$) l'amalgamation du corpuscule incident ($\sim 10^{-24} \, \text{sec}$); il est donc classique de considérer la différence des niveaux finaux et initiaux. Selon les couplages nucléaires généralement admis il est très probable que le méson π soit émis en un temps inférieur à la période nucléaire ($t \sim 10^{-24} \, \text{sec}$). Dans le schéma exclusivement dynamique de la création π au seuil, les nucléons effectifs de la collision, au repos dans le système du centre de gravité après formation du méson excitent plus ou moins le noyau en $\sim 10^{-20} \, \text{sec}$. L'état final de ce dernier n'intervient donc pas dans le calcul de l'énergie disponible dans le système du centre de gravité pour la formation π .

Outre la validité discutable de la formule avancée, il nous paraît donc assez improbable qu'il existe une structure fine de l'émission π dépendante des états d'excitation de C^{43} par exemple.

Nous proposons comme phase primaire de cette émission un mécanisme basé sur une identité possible entre le nombre et le groupement des nucléons prenant effectivement part à l'absorption et l'émission : Rappelons que notre hypothèse (*) sur l'absorption π^- , dans laquelle des reculs variés dépendant de leur probabilité instantanée sont associés aux neutrons éjectés, semble en accord avec les expériences actuellement publiées. Selon notre analogie, la réaction initiale aurait alors lieu entre la particule incidente et un agrégat de nucléons agissant dynamiquement comme un ensemble. L'énergie disponible dans le système du centre de gravité au seuil de création serait donc plus importante avec les gros fragments, leur énergie cinétique éventuelle au sein des noyaux abaissant encore la valeur du seuil. En utilisant des probabilités d'associations comparables à celles plausibles dans l'absorption (c'est-à-dire des α pour une production mésique décelable), on trouve fortuitement des valeurs peu éloignées de celles de Barkas.

A l'aide d'expériences plus détaillées il serait cependant possible de différencier les mécanismes : dans celui que nous proposons, les noyaux à structures α tels C¹², O¹⁶ devraient présenter des seuils inférieurs à leurs voisins. Il

⁽²⁾ Phys. Rev., 75, 1949, p. 1109.

⁽³⁾ H. Bradner, Communication personnelle et document U. C. R. L. 486 (unclassified). (4) P. Cüer, Comptes rendus, 230, 1950, p. 2280.

est possible que le rendement assez favorable trouvé à Berkeley avec le carbone soit dû en partie à cette cause. La courbe d'excitation au-dessous du seuil intrinsèque nucléon-nucléon indiquerait les probabilité relatives des agrégats, elle devrait très faiblement varier dans les noyaux lourds. L'étude détaillée d'un nombre important d'étoiles émettrices de mésons π provoquées par des nucléons assez monoénergétiques (principalement dans les noyaux légers) devrait nous éclairer sur ces hypothèses. Les émulsions de Berkeley exposées aux neutrons de 280 MeV contiennent malheureusement trop peu de ces événements par rapport aux étoiles ordinaires.

Il est possible du reste que ces groupements instantanés jouent un rôle dans tout phénomène nucléaire à grande énergie. Notamment, dans le domaine intermédiaire entre le modèle du noyau composé et la production importante de mésons réels, ils pourraient expliquer la grande probabilité d'émission de tritons et de deutérons sous l'action de nucléons très énergétiques (avec ou sans émission π) et le rapport expérimental mésons $\pi^+/\text{mésons }\pi^-$.

Finalement nous voudrions rappeler que des expériences analogues à celles actuellement en cours à Berkeley sur la production des mésons π^+ par action de protons sur l'hydrogène liquide mais utilisant des neutrons assez monoénergétiques, devraient donner une réponse décisive sur l'existence du bi-neutron que nous avons prévu (5) dans les phénomènes cosmiques pour un domaine d'énergie semblable.

CHIMIE PHYSIQUE. — Sur l'établissement de la passivité des aciers inoxydables dans certains milieux acides forts. Note (*) de M. J.-M. Defranoux présentée par M. Albert-Portevin.

Comme nous l'avions déjà signalé ('), l'étude du comportement des aciers inoxydables 18/8 au molybdène dans l'acide sulfurique dilué, corrigé par de faibles additions variables de corps oxydants tels que l'acide nitrique, nous a fourni un moyen d'investigation commode des phénomènes de passivité : on réalise ainsi la variation continue d'un facteur passivant.

La combinaison convenable de la température, de la densité de l'acide et de l'importance de la correction nous a permis d'établir certains faits échappant à l'expérimentation dans d'autres cas :

Opérant dans l'acide sulfurique d=1,4 à 30°C, additionné de 10 à 20000 ppm (parties par million) d'acide nitrique, nous avons pu faire les observations suivantes, en fonction de l'état de surface, à l'aide notamment de mesures du potentiel métal-solution, en fonction du temps :

⁽⁵⁾ M. MORAND, P. CÜER et H. MOUCHARAFYEH, Comptes rendus, 226, 1948, p. 1974.

^(*) Séance du 23 octobre 1950.

⁽¹⁾ Rev. Métall., 47, 1950, p. 447.

- a. Une surface activée préalablement par sablage ou par légère attaque acide (²) reste d'abord active pendant une période qui peut durer plusieurs heures. Au bout de cette période, elle peut devenir passive (cessation du dégagement gazeux, montée du potentiel aux valeurs électropositives). Pour les corrections plus fortes, la passivité s'établit dans tous les cas; pour les corrections plus faibles, la passivité ne s'établit que si l'on a soin de renouveler la solution fréquemment et d'éliminer ainsi les produits de corrosion à tendance réductrice au fur et à mesure de leur formation.
- b. Une surface ayant subi une corrosion préalable dans un milieu acide, corrosion égale ou supérieure à 3 à 5 mg/cm², puis introduite sans intermédiaire dans l'acide corrigé d'essai, est d'abord active; elle devient ensuite passive, beaucoup plus rapidement que dans le cas précédent, à correction égale (quelques secondes à quelques minutes).
- c. Une surface sablée ayant ensuite subi une exposition à un milieu dit passivant (air humide, acide nitrique, etc.), part dans l'acide sulfurique d'un potentiel électropositif. Si la correction est forte, l'éprouvette reste passive; si la correction est faible, le potentiel descend progressivement et l'éprouvette devient active après un temps extrêmement variable dépendant en particulier des conditions d'exposition au milieu passivant.
- d. Une éprouvette ayant subi successivement les deux traitements précédents (corrosion et passivation) part d'un potentiel électropositif et prend à la même époque, à correction égale, le même potentiel que l'éprouvette ayant subi seulement la corrosion préalable.

Toutes les éprouvettes passives finissent par prendre le même potentiel d'équilibre, quel qu'ait été le mode d'obtention de la passivité. Nous avons vu, d'ailleurs (¹), que ce potentiel devait plutôt être considéré comme caractéristique du milieu.

On peut maintenant concevoir le double rôle des traitements préalables comportant successivement une corrosion préliminaire et une exposition à un milieu passivant, dans des conditions convenables. La corrosion préalable permettra un établissement plus rapide de la passivité dans l'acide, et la passivation retardera ou supprimera la formation des produits de corrosion à tendance réductrice.

Quand on fait varier la température et l'importance de la correction, l'ensemble des phénomènes se déplace vers l'un des états-limites suivants :

- 1º Pour une correction suffisamment faible à une température suffisamment élevée, toutes les éprouvettes sont actives très rapidement et le restent, quel que soit l'état de surface initial. Il en est ainsi pour l'acide sulfurique d=1,4 additionné de 10 ppm d'acide nitrique à 80° C.
 - 2° Pour une correction suffisamment forte à une température donnée, toutes

⁽²⁾ R. O. BAYER et E. A. KACHIK, Corrosion, 5, 1949, p. 308.

les éprouvettes sont passives très rapidement et le restent, quel que soit leur état de surface initial. Il en est ainsi pour l'acide sulfurique d=1,4 additionné de 2000 ppm d'acide nitrique à 30°C ou de 20000 à 90°C.

CHIMIE PHYSIQUE. — Photochromie dans la série de la bianthrone. Note (*) de M. Yehuda Hirshberg, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Dans un travait récent (1) nous avons décrit en détails la thermochromie des dérivés de la bianthrone (1) et de quelques substances apparentées. Dans l'étude de ces phénomènes, un effet additionnel a été observé que nous voudrions décrire ici, sans discuter sa base théorique.

Si une solution de bianthrone est irradiée par la raie 3650 Å à — 60° C, sa couleur verte se change en rouge brunâtre. L'effet est très net déjà après une minute d'irradiation. Il est d'un caractère transitoire et réversible, car en réchauffant la solution à la température ordinaire on récupère la bianthrone inaltèrée. Évidemment, ce phénomène est différent de la réaction photochimique qui se produit à température ordinaire et qui donne l'hélianthrone (II) et la naphthodianthrone (III) (2). Cette dernière réaction est irréversible et s'exprime dans la précipitation du produit final.

(*) Séance du 9 octobre 1950.

HIRSHBERG. LIEWENTHAL. BERGMANN et PULLMAN. Bull. Soc. Chim. Sous presse .

(2) BROCKMANN et MUEHLMANN, Ber., 83, 1950, p. 348.

La xanthylidène-anthrone (IV) montre le même comportement. A — 70° et en une minute, la couleur verte assez faible de la solution devient très intense; la couleur disparaît en réchauffant, et la substance peut être récupérée quantitativement à partir de la solution. A température ordinaire, l'irradiation produit un précipité insoluble.

En raison du fait que les bianthrones substituées en 4.4' ne présentent pas de thermochromie à température élevée (3), il est intéressant de remarquer qu'elles se comportent comme la bianthrone (I) quand on irradie leurs solu-

tions à -60°:

Diméthoxy-4.4' bianthrone : verdâtre → vert foncé; Diméthyl-4.4' bianthrone : verdâtre → bleu foncé;

Dibromo-4.4' bianthrone : vert jaunâtre → vert foncé.

A la température ordinaire, ces trois substances ne sont pas affectées par une irradiation de durée moyenne.

L'effet est limité aux bianthrones et à la xanthylidèneanthrone; les benzhydrylidène-anthrones (V) ne le présentent pas.

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — Étude cinétique de la réduction du protoxyde de fer par l'hydrogène. Note (*) de MM. Jacques Bénard et Jean Moreau, présentée par M. Albert Portevin.

La cinétique de réduction des oxydes de fer et en particulier du sesquioxyde Fe₂O₃ par l'hydrogène a été étudiée à différentes reprises (¹). La plupart de ces recherches n'ont fourni cependant que des renseignements imprécis sur le mécanisme des réactions en cause. Les essais portaient le plus souvent sur des conglomérats d'oxydes naturels ou artificiels et les particularités des courbes obtenues dans ces conditions dépendaient dans une large mesure de l'état de division et de la porosité de la phase solide soumise à la réduction.

L'un de nous a décrit antérieurement (²) une méthode qui permet d'obtenir des lames d'oxydes cristallines rigoureusement homogènes par oxydation limitée du fer pur aux températures élevées. Ces lames encore adhérentes à leur support métallique, ne présentent pas les inconvénients signalés plus haut lorsqu'elles sont soumises à l'action de l'hydrogène à chaud et se prêtent particulièrement bien aux études cinétiques. Nous nous sommes proposé d'étudier par ce procédé le mécanisme de la réduction des différents oxydes de fer. Les résultats obtenus dans le cas de FeO font l'objet de cette Note.

⁽³⁾ LOEWENTHAL, HIRSHBERG et BERGMANN, Bull. Scientific Research Council Israel (sous presse).

^(*) Séance du 23 octobre 1950.

⁽¹⁾ S. E. Woods, Trans. Farad. Soc., 1948, p. 185.

⁽²⁾ J. Bénard et O. Coquelle, Comptes rendus, 222, 1946, p. 796.

Les lames de protoxyde de fer sont obtenues en oxydant à l'air à 850° des plaquettes de fer pur de omm,3 d'épaisseur. Le métal est traité au préalable pendant trois heures à 850° sous vide poussé (10⁻³ mm de mercure).

La réaction $\text{FeO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Fe} + \text{H}_2 \text{O}$ est réalisée à température constante dans l'intervalle 450°-700°. La variation de masse subie par les échantillons est suivie au moyen d'un dispositif de pesée continue du type Guichard. Les courbes masse-temps tracées par points de minute en minute sont régulières et leur reproductibilité très satisfaisante.

La courbe masse-temps obtenue à 500° décrite ici à titre d'exemple comporte :

- 1° Une période de latence de la réduction au cours de laquelle aucune variation de masse n'est perceptible (durée 20 minutes).
- 2º Une période d'accélération au cours de laquelle la vitesse s'accroît régulièrement (durée 10 minutes).
- 3° Une période linéaire correspondant à une vitesse de réduction uniforme (durée 23 minutes).
- 4° Une période de ralentissement progressif qui s'achève avec la réduction complète de l'oxyde.

La période de latence correspond au délai nécessaire pour la formation de germes de fer provenant de la décomposition de FeO instable à cette température (4 FeO \rightarrow Fe₃O₄+Fe)(³). Lorsque les dimensions de ces germes sont devenues suffisantes, ils provoquent l'amorçage de la réaction de réduction, et le fer réduit se développe concentriquement à partir de chacun d'eux. Ce mécanisme correspond à la période d'accélération de la réduction; il est confirmé par le fait qu'en soumettant l'oxyde à un traitement préalable de 1 heure 30 minutes sous vide à la même température (500°), la période de latence est supprimée.

Lorsque la surface de l'oxyde est entièrement recouverte de fer réduit, le front de la réaction se déplace en profondeur tout en restant sensiblement parallèle à la surface initiale, avec une vitesse uniforme définie par la pente de la partie linéaire de la courbe. Dans cette période, la structure poreuse du fer réduit n'oppose aucun obstacle aux diffusions antagonistes de l'hydrogène et de la vapeur d'eau.

Après un certain temps, le fer formé au début de la réduction subit un début de recristallisation que l'on suit facilement par la diffraction des rayons X aux grands angles [méthode de diagrammes en retour (4)]. Sa perméabilité diminue, ce qui entraîne le ralentissement de la vitesse de réduction observée sur la courbe.

⁽³⁾ G. CHAUDRON et J. BENARD, Bull. Soc. Chim., 1949, p. D 117.

⁽⁴⁾ J. Bénard et P. Lacombe, Comptes rendus, 222, 1946, p. 182

Lorsqu'on opère aux températures supérieures à 500°, on observe :

1° Une disparition rapide de la période de latence. Dès 550°, la réaction est suffisamment vive pour s'amorcer spontanément dès l'origine, en l'absence de

germes de fer.

3° Une apparition de plus en plus précoce du ralentissement correspondant à la transformation du fer réduit incomplètement cristallisé très perméable, en fer cristallisé moins perméable. A 700°, ce point est très voisin de l'origine et la courbe masse-temps ne présente pratiquement plus de portion linéaire. Les rayons X montrent qu'à cette température, le fer réduit subit une réorganisation très rapide au fur et à mesure de sa formation.

Au-dessous de 500°, la durée de la période de latence augmente rapidement et à 450°, la réduction n'est pas encore amorcée après 2 heures 30 minutes de

séjour dans l'hydrogène.

L'étude de la structure du fer réduit par la diffraction des rayons X permet donc d'expliquer les particularités des isothermes de réduction de FeO par l'hydrogène dans l'intervalle 450-700°. Nous nous proposons de montrer dans une prochaine Note comment cette méthode peut être étendue à l'étude de la réduction des oxydes Fe₃O₄ et Fe₂O₃.

MÉTALLOGRAPHIE. — Variation de la microdureté dans les monocristaux en fonction de l'orientation d'un pénétrateur pyramidal. Note (*) de M. Henri Roth-Meyer, transmise par M. Albert Portevin.

Pusieurs auteurs, dont M. Portevin (1), ont signalé certaines déformations observées en faisant des empreintes de macrodureté ou de microdureté sur des monocristaux. Osmond et Cartaud avaient, d'autre part, indiqué (2) les figures de percussion et les lignes de glissement observées sur des monocristaux de fer.

Une étude systématique de ces phénomènes a été entreprise en utilisant un pénétrateur pyramidal Vickers. Elle a porté sur divers monocristaux métalliques du système cubique centré ou du système hexagonal compact. On a opéré sur les diverses faces cristallines, et, sur chacune de ces faces, on a fait varier l'orientation du pénétrateur par rapport à une direction de référence de cette face.

Sur de l'aluminium raffiné à 99,99 % de pureté et soigneusement poli électrolytiquement, on a observé les résultats suivants :

Sur la face (100) apparaissent deux systèmes de lignes de glissement perpendiculaires. Lorsque les diagonales du pénétrateur sont perpendiculaires

^(*) Séance du 23 octobre 1950.

⁽¹⁾ Revue de Métallurgie, 12, 1915, p. 95.

⁽²⁾ Révue de Métallurgie, 2, 1905, p. 811.

à ces lignes de glissement, l'empreinte a la forme d'une rose des vents (fig. 1 a). Elle prend progressivement la forme en barillet (fig. 1 b) si l'on fait tourner le pénétrateur de 45°.

Dans cette rotation de 45° les longueurs des deux diagonales d'empreinte varient dans le même sens. Sous la charge de 300°, leur longueur moyenne décroît d'environ 5%, la dureté correspondante augmentant de 10% environ.

La courbe donnant les longueurs des diagonales en fonction de l'angle de l'une d'elle par rapport à une direction origine du cristal a une forme sinusoïdale de période 90°.



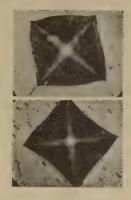




Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

Fig. 1. — Empreinte sur monocristal d'aluminium face (100). Charge 1^{ks}. En haut: figure 1 a en «rose des vents». En bas: figure 1 b en «barillet»

Fig. 2. — Empreinte sur monocristal d'aluminium face (110). Charge 300s. En haut : figure en « losange ». En bas : figure en « diabolo ».

Fig. 3. — Déformation d'empreintes Vickers sur « zinc ». Charge 1008. En haut : empreinte en « diabolo ». En bas : empreinte en « losange ».

Sur la face (110) apparaissent trois systèmes de lignes de glissement à 60° les uns des autres; l'un des systèmes correspond à des plans de glissement cédant plus facilement que les autres. On observe alors (fig. 2): soit une empreinte en forme de losange lorsque l'une des diagonales de l'empreinte est perpendiculaire à ce système de lignes de glissement préférentielles, soit une empreinte en forme de diabolo après rotation de 45°. Dans cette rotation la longueur des deux diagonales varie en sens inverse. La courbe de variation de ces longueurs est d'allure sinusoïdale, avec une période de 180°.

Sur la face (111) apparaissent également trois systèmes de lignes de glissement à 60°, mais ces systèmes ne se différencient pas du point de vue de la capacité de déformation. On obtient des empreintes assez irrégulières dérivées des précédentes, la longueur des deux diagonales varie encore en sens inverse.

Des modes de déformation semblables ont été observés sur des monocristaux de plomb ou de cuivre purs.

Pour les cristaux du système hexagonal compact, les déformations sont accentuées du fait que certains plans de màclage s'affaissent sous la pression

du pénétrateur.

Pour du zinc raffiné à 99,97 % de pureté, sous une charge de 100^s, on a obtenu, sur le même monocristal avec la même pyramide Vickers, soit une empreinte en forme de diabolo (fig. 3), où les diagonales sont peu différentes, soit, par une rotation de 45°, une empreinte en forme de losange, dans laquelle la grande diagonale est supérieure de 56 % à la petite.

La courbe de variation de la longueur d'une des diagonales en fonction de l'orientation du pénétrateur, a, dans ce cas, l'aspect d'une sinusoïde de

période 180°.

Ces divers modes de variation sont semblables à ceux obtenus par F. W. Daniels et C. G. Dunn sur d'autres types de monocristaux avec un

pénétrateur Knoop (3).

Des mesures au microinterféromètre Linnik ont permis de déterminer l'épaisseur maximum du bourrelet dans le cas de l'aluminium, face (100), sous 300⁵: 2⁴, 5 pour la déformation en barillet, et 1⁴.8 pour la déformation en rose des vents.

Elle permet également d'étudier les lignes de glissement et de mâclage obtenues sur l'aluminium et le zinc.

En conclusion, un pénétrateur de forme pyramidal permet, avec plus de sensibilité qu'un pénétrateur sphérique ou conique, de déceler les variations de dureté et de formes d'empreinte dues à l'anisotropie du cristal et de déterminer l'orientation des faces cristallines par les lignes de glissement qu'il fait apparaître.

CHIMIE THÉORIQUE. — Sur la réactivité des dinaphtyléthylènes.
Note (*) de M. RAYMOND DAUDEL, présentée par M. Louis de Broglie.

L'application de la méthode approximative (¹) des états de spin aux trois dinaphtyléthylènes conduit aux diagrammes ci-contre (²) (indices de liaison et de valence libre).

Ils montrent que les valences libres sur la liaison centrale croissent quand on passe du dérivé $\alpha\alpha$, au dérivé $\alpha\beta$ et au dérivé $\beta\beta$.

La méthode n'est pas assez précise pour mettre en évidence des différences entre les indices de cette liaison centrale.

(*) Séance du 16 octobre 1950.

^(*) Transaction of the A.S.M., 41, 1949, p. 419.

⁽¹⁾ VROBLANT et DAUDEL, Bull. Soc. Chim., 16, 1949, p. 36 et 217 et Comptes rendus, 228, 1949, p. 399.

⁽²⁾ DAUDEL et CHALVET, Comptes rendus, 229, 1949, p. 54.

Mais Coulson (3) a montré, à l'aide de la méthode des orbites moléculaires, que l'indice de liaison de cette liaison croît également dans le même ordre.

Badger (4) a observé effectivement une augmentation de la vitesse de fixation sur cette liaison du tétraoxyde d'osmium quand on passe du dérivé $\alpha\alpha$, au dérivé $\alpha\beta$ et au dérivé $\beta\beta$.

Badger (4) et Coulson (3) ont interprêté ce résultat en tenant uniquement compte de l'augmentation de l'indice de liaison de la liaison centrale.

On a à nouveau insisté récemment (5) sur le fait que l'aptitude d'une liaison à réagir par addition dépend à la fois de l'indice de liaison de celle-ci et des deux indices de valence libre des sommets qui la constituent. Nous pensons donc que l'augmentation observée dans les réactivités

$$\beta\beta > \alpha\beta > \alpha\alpha$$
,

est conséquence de la double augmentation existant pour l'indice de liaison et les indices de valence libre.

CHIMIE ORGANIQUE. — Contribution à l'étude des cétones à halogénées. Note (*) de M. Henri Normant, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans les nitriles ω halogénés $X(CH_2)_nCN$ la perte d'hydracide conduit, si n=2, à des nitriles éthyléniques et, si $n\ge 3$ à des cyanocyclanes présentant un minimum de stabilité pour le cycle tétraméthylénique (†). L'étude des cétones γ et à halogénées (I) apparaît plus compliquée du fait de la formation possible de composés hétérocycliques (III), celle-ci devant, d'ailleurs, être d'autant plus importante que l'acylcyclane isomère (II) est moins stable.

⁽³⁾ J. Chem. Soc., 1950, p. 22-52.

^(*) Nature, 165, 1950, p. 647.

⁽⁵⁾ DAUDEL, SÁNDORFY, VROBLANT, YVAN et CHALVET; Bull. Soc. Chim., 17, 1950, p. 66 et CHALVET (travail inédit).

^(*) Séance du 23 octobre 1950.

⁽⁴⁾ H. NORMANT et G. VORBUX, Comptes rendus, 231, 1950, p. 703.

En effet, pour R=CH₃ et n=3 on n'a obtenu que l'acétylcyclopropane (2), tandis qu'avec R=C₆H₅ et n=4 on n'a signalé que le phényldihydropyranne (3).

R.CO.CH
$$(CH_2)_{n-2}$$
 R.CO $(CH_2)_n$ R.C= $CH(CH_2)_{n-1}$ R.C= $CH(CH_2)_{n-1}$ (III)

Les cétones & halogénées ont été préparées selon trois méthodes :

1° Action des organo-magnésiens sur les valéronitriles ω halogénés $X(CH_2)_4CN$, ces derniers étant obtenus à partir du tétrahydrofuranne (¹). Les rendements sont faibles avec les magnésiens aliphatiques; la réaction effectuée vers —10° donne, par contre, des taux de 75 à 80 % avec les magnésiens aromatiques.

2º Condensation des nitriles avec les magnésiens des chloro-1 alcoxy-4 butanes et traitement par BrH à 48 %. Les rendements sont toujours bas (20 à 30 %); de plus, les composés R'O(CH₂), Cl s'obtiennent assez mal (60 % env.) par action de R'ONa sur Cl(CH₂), Br, car il y a perte d'hydracide avec formation de butènes halogénés et de butadiène.

$$CH_3O(CH_2)_4Cl: E_140^\circ; E_{13}39^\circ; D_{15}0.973; N_{15}1.4235.$$

 $C_2H_3O(CH_2)_4Cl: E_{13}50^\circ; D_{15}0.973; N_{15}1.4278.$

 3° Traitement du chlorure de l'acide ω chlorovalérique $Cl(CH_{2})_{4}COCl$ au moyen des organozinciques; cette méthode est la plus générale et la plus avantageuse (Rdt 70-80 %). Nous avons préparé ainsi les cétones

I	RCO	$(CH_2)_4X$.		
R. '	Χ.	E ₁₁ (°C).	D ₁₇ ,	N_{ij} .
$\mathrm{C}_2\mathrm{H}_5.\dots\dots$	Cl	93	1,024	1,4452
n , C_4 H_9	Cl	118	1,004	1,4461
$C_0 H_5 \dots$	Cl	F 51		
C_6H_5	Br	F 61 (3)	— .	

L'enlèvement d'hydracide a été effectué au moyen de HOK alcoolique. Si le radical est aromatique (C_6H_5) , il se forme uniquement, en accord avec les travaux antérieurs (³) le phényl-2 Δ_2 dihydropyranne [form. (III) $R = C_6H_5$, n = 4] E_250° ; E_{14} 125°; D_{17} 1,058; N_{17} 1,5720. Celui-ci, soit après hydrolyse à chaud, soit directement, fournit la 2.4-dinitrophényl-hydrazone du benzoylbutanol, F 145°. Traité par BrH ou ClH concentré, il redonne les cétones halogénées initiales.

Si le radical est aliphatique, il se forme un mélange, en proportions variables, selon les conditions opératoires, d'alcoyldihydropyranne et d'acylcyclobutane.

(3) PERKIN, Chem. Soc., 51, 1887, p. 730.

⁽²⁾ MARSHALL et PERKIN, Chem. Soc., 59, 1891, p. 880.

Avec $R=C_2H_5$ on n'a obtenu que des traces d'un composé non saturé bouillant vers 130°, sans doute l'éthyl-2. Δ_2 -dihydropyranne et surtout la propylone-cyclobutane [form. (II), $R=C_2H_5$, n=4): \dot{E}_{13} 51-52°; D_{17} 1,900; N_4 : 1,4419; 2.4-dinitrophénylhydrazone F 137°. Avec $R=n.C_4H_9$, on a isolé le $n.butyl-2.\Delta_2$ -dihydropyranne [form. (III), $R=C_4H_9$, n=4], \dot{E}_{12} 62-63° dont les constantes sont en bon accord avec la littérature (*); il réagit sur le méthanol chlorhydrique pour donner un semi-acétal \dot{E}_{12} 82°. Ce dihydropyranne est accompagné de valéryleyclobutane [form. (II), $R=C_4H_9$, n=4] $\dot{E}_{14.5}$ 81°; N_{15} 1,4515; 2.4-dinitrophénylhydrazone F 146° (alcool). La réaction est d'ailleurs plus complexe et les produits de tête renferment du n-butanol.

Enfin, dans tous ces essais, HOK alcoolique donne lieu à la production de cétones à alcoxylées

R,CO,CH_2,OR						
R.	R'.	E ₁₂ (°C).	D.	· N.	2.4-dinitroph. hyd. (F °C).	
C_2H_5	CH ₃	84	0,9041/15	1,4270 15	71	
C_2H_3	C2 H5	93	0,890 /15	1,4287 15	38	
n.C ₄ H ₉	C_2H_5	121-122	0,880 /18	1,4336,18	<u>–</u>	
C_6H_5	C_2H_5	162	1,014 /15	1,5120/15	105	
$C_sH_s\dots\dots\dots$	CH₃	159 13	1,026 /19	1,5150/19	_	

CHIMIE ORGANIQUE. — Syntheses de l'amino-4- et de l'amino-7-phtalide et de quelques-uns de leurs dérivés. Note (*) de MM. Jean Vène et Jean Tirouflet, présentée par M. Marcel Delépine.

Atin de comparer les réactivités des phtalides substitués isomères, nous avons été amenés à réaliser la synthèse de l'amino-4 (I) et de l'amino-7 (II) phtalide non encore connus:

La réduction de l'amino-3-phtalimide (III) par la méthode de Reissert (1),

^(*) Riobe, Ann. de Chimie, 4, 1949, p. 594.

^(*) Séance du 23 octobre 1950.

²⁾ Ber. d. chem. Gesells., 46, 1913, p. 1489; Lavy et Stephen, J. Chem. Soc., 1931, p. 867.

conduit à un mélange d'amino-4 phtalide et d'amino-7 phtalide, ce dernier étant prépondérant, mais le rendement global en amino-phtalides obtenu au cours de différents essais n'a jamais dépassé 10 %. De plus, la séparation des deux dérivés aminés est très pénible.

Par contre la réduction de l'anhydride acétamido-3 phtalique par l'hydrogène naissant obtenu par action du zinc sur un mélange d'acide chlorhydrique, d'acide acétique et d'anhydride acétique conduit à un mélange d'acétamido-4 et d'acétamido-7-phtalides avec des rendements acceptables.

L'anhydride acétamido-3 phtalique est mis en suspension dans le mélange acide et l'on ajoute la poudre de zinc peu à peu en agitant énergiquement. Après dilution du mélange réactionnel par son volume d'eau on obtient une première précipitation. Cette fraction se présente sous forme de très fines aiguilles et est essentiellement constituée par l'acétamido-7-phtalide; elle fond, brute, à 125-130° (Rdt 30 % par rapport à l'anhydride de départ).

Après séparation des cristaux, le filtrat est additionné à nouveau de son volume d'eau. Au bout de quelques heures il se forme un nouveau précipité constitué principalement par l'acétamido-4-phtalide. Cette deuxième fraction fond, brute, à 162-175° (Rdt 32 % par rapport à l'anhydride).

La recristallisation de ces fractions dans des mélanges hydroalcooliques fournit respectivement l'acétamino-7-phtalide (F 135-136°) et l'acétamido-4-phtalide (F 180-181°) à l'état pur.

La désacétylation des deux dérivés acétamidés par la potasse alcoolique conduit aux deux amines correspondantes : l'amino-4-phtalide (F 157°) et l'amino-7-phtalide (F 122-123°).

La structure de ces deux amino-phtalides a été déterminée en transformant le dérivé fondant à 157° en hydroxy-4-phtalide signalé par Buehler (²). Cette transformation se fait aisément en décomposant le sel de diazonium de l'amine. L'hydroxy-phtalide obtenu dans ces conditions fond à 253-255° et est identifiée (P. F. mél.) avec l'hydroxy-4-phtalide obtenu par Buehler dans l'action du formaldéhyde sur l'acide m-hydroxybenzoïque.

La décomposition des sels de diazonium de (I) et (II) en présence de chlorure ou de bromure cuivreux conduit aux dérivés chlorés et bromés correspondants. Le chloro-4-phtalide (F 86-87°), le chloro-7-phtalide (F 142-143°), le bromo-4-phtalide (F 103-104°), le bromo-7-phtalide (F 141-143°) cristallisent d'un mélange hydroalcoolique sous forme d'aiguilles incolores.

Nous poursuivons actuellement l'étude d'autres dérivés substitués en position 4 et 7.

⁽²⁾ Buehler, Powers et Michels, J. Am. Chem. Soc., 66, 1944, p. 417-418.

PATHOLOGIE VÉGÉTALE. — Extraction du virus de la Mosaïque du Dahlia (Marmor Dahliæ Holmes) à partir de Dahlias infectés et obtention de son antisérum. Note de MM. PIERRE CORNUET, CLAUDE MARTIN et PIERRE LIMASSET, présentée par M. Joseph Magrou.

Un antigene spécifique vraisemblablement constitué par le virus lui-même a été isolé de Dahlias infectés par le virus de la Mosaïque du Dahlia. Une méthode de diagnostic sérologique a été mise au point.

Le virus de la Mosaïque du Dahlia cause de graves préjudices à la culture de cette plante. Son diagnostic est difficile car les masquages sont fréquents sur certaines variétés, tant que la maladie n'a pas atteint un degré aigu. De plus, l'inoculation mécanique n'a pu être réalisée jusqu'à présent et aucune plante hôte, autre que le Dahlia, ne paraît avoir été signalée dans les publications. Les seuls hôtes différentiels utilisables sont donc des variétés de Dahlia très sensibles et celles-ci ne peuvent être inoculées que par greffage ou en faisant usage de l'insecte vecteur (Myzus persicæ Sulz). Ces procédés sont longs, délicats et peu compatibles avec des épreuves en grande série. C'est pourquoi nous avons tenté de créer une technique de diagnostic sérologique, malgré les échecs antérieurement enregistrés dans cette voie.

La plus grosse difficulté était l'extraction préalable du virus à partir des tissus des plantes malades. La présence des tanins posait en effet un problème difficile. Ainsi que Bawden et Kleczkowski (1945) l'ont très justement indiqué, ces substances qui sont de puissants agents de précipitation des protéines paraissent provoquer la dénaturation des virus lorsqu'elles sont mises en contact avec ces derniers au cours du broyage. C'est vraisemblablement pour cette raison qu'aucun des virus inféodés aux plantes riches en tanins n'a pu jusqu'à présent être purifié.

Nous avons réussi à inhiber, dans le cas considéré, cette réaction de dénaturation en fixant et en éliminant les tanins par un alcaloïde soluble. Le broyage des tissus était effectué dans ce but, au sein d'une solution de sulfate de nicotine. Nous résumerons comme suit la technique mise en œuvre.

3 à 4kg de feuilles de Dahlias infectés sont broyés dans un broyeur à hélice tournant à 12000 t/min, en présence d'une solution à 10 % de sulfate de nicotine, renfermant 5 % de bisulfite de sodium (1) et des traces de cyanure de potassium; le jus obtenu est clarifié par centrifugation. L'élimination ultérieure de l'alcaloïde peut être réalisée en précipitant les protéines par l'alcool. La nicotine, restant en solution, est ainsi séparable de ces dernières. Après

⁽¹⁾ Le bisulfite est utilisé pour protéger le virus contre les oxydations possibles, l'adjonction de cyanure de potassium renforce efficacement ses propriétés dans le cas considéré en bloquant l'action d'oxydases.

quelques tentatives dans cette voie, nous avons ensuite obtenu de meilleurs résultats par simple relarguage au sulfate d'ammonium. Celui-ci est utilisé à la concentration de 300 g/l, après élimination préalable d'une partie des constituants normaux du jus par précipitation à l'aide de phosphate disodique (7 g/l). 15 minutes après action du sulfate d'ammonium, le précipité obtenu est recueilli par centrifugation continue dans une hypercentrifugeuse donnant un champ d'accélération de 50000 g et mis en solution dans une quantité d'eau égale à la cinquantième partie du volume du jus initial. La quasi-totalité de la nicotine est éliminée grâce à la rapidité de ce relarguage. Plusieurs relarguages successifs peuvent être effectués et sont suivis d'une électrodialyse destinée à éliminer de nombreuses impuretés par perte de leurs ions de solubilité.

La solution finale présente une absorption très nette dans la zone des 2600 à 2700 Å (²). L'absorption est à peu près nulle dans les extraits équivalents obtenus à partir de plantes saines. Ceci paraît indiquer la présence d'acides nucléiques appartenant vraisemblablement au virus et donne à penser que les échantillons étudiés renferment des quantités importantes de ce dernier. Les épreuves sérologiques confirment ce point de vue.

En effet, les solutions obtenues ayant été injectées au Lapin par voie intramusculaire ont fourni des immunsérums qui provoquent la formation de précipités importants lorsqu'on les met en présence de jus purifiés ou de jus de plantes infectées ayant été extraits en présence de nicotine et centrifugés jusqu'à clarification. La réaction est extrêmement faible en présence des protéines contenues dans les jus de plantes saines. Il n'y a pas de réaction en présence du virus de la Mosaïque du Tabac et des virus X et Y de la Pomme de terre. Certains sérums réagissent également avec des jus de Tomates infectées par le virus du spotted wilt, mais ce résultat demande confirmation étant donné la nouveauté du fait.

Le virus de la Mosaïque du Dahlia paraît donc bien avoir été isolé avec succès de ces plantes, à moins d'admettre que les antigènes spécifiques ne soient des substances apparues secondairement sous l'effet de l'infection, ce qui paraît très peu probable *a priori*, mais ne serait démontré d'une manière indiscutable que par la réussite d'inoculations à partir de nos extraits purifiés de plantes malades. De toutes façons, les résultats relatés mettent à la disposition de l'horticulteur une méthode de diagnostic rapide et sûre.

Des études sont en cours en vue de déterminer les propriétés fondamentales du virus de la Mosaïque du Dahlia. D'autres virus s'attaquant à des plantes riches en tanins et notamment au l'raisier, sont également l'objet de recherches analogues.

⁽²⁾ M. Roux, de la Station Centrale d'Agronomie, nous a conseillé dans nos essais de tests spectrographiques.

CHIMIE AGRICOLE. — Sur quelques principes de biochimie et leur application à l'estimation de la valeur alimentaire d'un milieu cultivé pour une plante donnée.

Note de MM. Louis Maume et Jacques Dulac, présentée par M. Maurice Javillier.

La plante vit dans son milieu et de son milieu: elle seule est à même d'en explorer à chaque instant les possibilités, et c'est à travers elle plus particulièrement que le chimiste agronome peut prétendre à la connaissance de ce milieu. Encore faut-il, dans toute étude de biochimie appliquée à l'agronomie, avoir présents à l'esprit quelques principes de base, rarement énoncés, quoique très importants.

- 1. Le mode d'alimentation d'une plante varie avec son âge physiologique, d'où l'obligation rigoureuse de se baser sur l'apparition de caractères morphologiques bien définis (1), afin de ne comparer entre elles que des plantes physiologiquement identiques.
- 2. Dans un même milieu, chaque espèce végétale, pour atteindre un âge physiologique défini, exige une alimentation minérale qui diffère d'une espèce à l'autre.

On pourrait recueillir, dans l'arsenal des expériences agronomiques maints documents à l'appui de cette assertion. Nous avons montré, pour le Blé observé aux époques physiologiques précisées, qu'une différenciation chimique peut être perçue au sein même de l'espèce entre variétés cultivées dans un même milieu (²). Observation de même ordre pour les plantes fourragères chez lesquelles, deplus, des rapports physiologiques N/P₂O₅/K₂Oet K₂O/CaO/MgO sont apparus remarquablement distincts dans un même milieu entre Graminées et Légumineuses (³).

3. Dans des milieux différents, des individus d'une même espèce végétale observés au même âge physiologique s'alimentent différemment, témoignage de la plasticité chimique du végétal. Nous avons mis en évidence notamment le rôle déterminant du milieu, climat et sol, dans l'absorption des principes minéraux par diverses variétés de Blé (*), (5). Pour les plantes de prairies, nous avons à plus d'une reprise insisté sur les variations de composition chimique décelées à la fois par l'analyse immédiate et l'analyse élémentaire chez de nombreuses espèces fourragères à la floraison suivant les conditions de milieu où elles sont

⁽¹⁾ L. MAUME et J. DULAC, Comptes rendus, 230, 1950, p. 875-877.

⁽²⁾ Ibid., 198, 1934, p. 199-201.

⁽³⁾ *Ibid.*, **222**, 1946, p. 105-108.

⁽⁴⁾ L. MAUME et J. DULAC, C. R. Ac. d'Agriculture, 21, 1935, p. 120.

⁽⁵⁾ Ibid., 23, 1937, p. 89.

placées (6). Et pourtant, à cette notion dynamique de la nutrition végétale s'oppose depuis très longtemps dans les laboratoires de chimie agricole une image statique et figée qui se traduit notamment par les tables de Wolf. On oublie encore trop aujourd'hui que la plante est comparable à un système en équilibre chimique, sensible aux moindres variations des facteurs de cet équilibre (1).

4. A un âge physiologique défini, chaque organe d'une même plante possède son alimentation propre. — C'est un des principes sur lesquels est basé le diagnostic foliaire. Une démonstration nouvelle extrêmement probante peut être faite en prenant le Blé comme sujet d'étude. Des échantillons prélevés par les soins de la Station centrale d'amélioration des plantes de Versailles dans les différents centres expérimentaux du territoire nous ont permis de relever, sur le Vilmorin 27 entre autres variétés, la composition chimique exprimée en pour-cent de matière sèche de chacune des cinq feuilles subsistant au début de la floraison. On verra consignés dans le tableau ci-dessous les résultats concernant deux champs d'expériences, l'une en Seine-et-Oise avec rendement à l'hectare de 49^q, 13, l'autre en Loiret, rendement à l'hectare de 29^q, 9.

N.			e' P ₂ O ₅ .		D ₅	· K ₂ O.	
A partir de l'épi.	Dandoy (Set-O.).	Gessat Loiret.	f	Dandoy.	Gessat.	Dandoy Gessat.	
re feuille	. 2,8	1,5		0,57	0,36	3,9 . 2,2	
2 ^{me} ·» ·····	. 2,7	0,95	1	0,55	0,22	4,7 1,8	
3me »	. 2,0	0,6		0,45	0,09	4,9 1,1	
4me »	. 1,6	0,6		0,28	0,06	4,2 0,45	
5me . »	. 1,1	0,4		0,18	0,06	1,7 0,15	

De ces chiffres, il ressort que chaque feuille possède bien sa composition chimique propre. Par ailleurs, les feuilles de même niveau s'alimentent dans les deux exemples cités d'une façon tellement différente suivant leur origine, qu'elles constituent à juste titre pour N. P. K. en 1949 une mesure des possibilités nutritives du milieu.

En résumé, nous pouvons formuler à nouveau, mais d'une façon plus générale, cette conclusion énoncée à propos de nos travaux sur vigne : L'estimation de la valeur alimentaire d'un milieu cultivé pour une plante donnée, par cette plante même, peut se faire avec une précision et une sûreté qui répondent aux besoins de l'Agronomie.

⁽⁶⁾ L. MAUME, Annales Agronomiques, 10, 1940, p. 15.

⁽⁷⁾ H. LAGATU et L. MAUME, C. R. Ac. d'Agriculture, 14, 1928, p. 762.

ZOOLOGIE. — Migration du matériel blastogénétique chez les hydroides calyptoblastiques. Note de M. Alexandre Cantacuzene, présentée par M. Louis Fage.

La majeure partie du matériel ectodermique utilisé dans la blastogénèse provient d'une aire histogénétique postérieure au bourgeon, et gagne par migration le point végétatif. L'aire histogénétique est homologue de la zone blastogénétique des Hydres. D'autres mouvements cellulaires, passifs, naissent dans les deux feuillets sous l'effet des contractions du cœnosarc, qui joue ainsi un rôle morphogénétique.

Les travaux récents consacrés à la morphogénèse ont souvent renouvelé l'interprétation classique de ses mécanismes : il en est ainsi pour la croissance et la morphogénèse des Hydres (Brien). Ils ont mis en relief l'importance des migrations cellulaires, et révèlent, chez les Hydroïdes coloniaux, l'existence de mouvements rythmiques du bourgeon dus aux contractions du cœnosarc. (Hauschka, Hammett, Berrill).

Des recherches concernant le rôle de ces contractions rythmiques dans la blastogénèse nous ont amené à étudier le mécanisme cellulaire de la croissance, et le taux des mitoses : il est apparu que ce taux était beaucoup trop bas dans l'ectoderme apical pour rendre compte de l'accroissement de ce feuillet. On pouvait supposer qu'une partie du matériel blastogénétique avait une origine différente. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons étudié plusieurs Campanulariidès : Obelia longissima (Pallas), Obelaria gelatinosa (Pallas), Laomedea flexuosa Hincks, L. angulata Hincks. Les résultats que nous rapportons ont trait à la croissance des hydrocaules.

Notre premier but était de préciser la nature des facteurs conditionnant la croissance, indépendamment de ceux qui règlent les modalités de la blastogénèse.

En soumettant des colonies au jeune, on peut influencer le rythme de la croissance et obtenir, en épuisant les réserves nutritives, l'inhibition totale ou partielle de la blastogénèse. L'étude de l'apparition du bourgeon, dans ces conditions, permet d'isoler les facteurs qui la conditionnent. A ce moment, les parties de l'axe postérieures au bourgeon présentent une vaste aire histogénétique ectodermique : elle entre en fonction avant l'apparition du bourgeon et reste active pendant toute la croissance, progressant en même temps que le point végétatif. L'activité de la blastogénèse varie parallèlement à celle de l'aire histogénétique et à sa richesse en cellules embryonnaires; la croissance cesse quand le feuillet ectodermique s'épuise, lors de l'appauvrissement des réserves nutritives de l'endoderme et de l'hydroplasme.

Ainsi l'accumulation préalable et la genèse continue d'éléments embryonnaires dans la région proximale de l'axe conditionnent la blastogénèse.

L'observation prolongée de bourgeons colorés vitalement révèle l'existence

de migrations cellulaires : on les décèle dans une aire étendue comprenant le bourgeon et les parties proximales de l'axe, notamment la zone histogénétique. Il s'agit de déplacements lents, orientés apicalement, qui gagnent le point végétatif : perceptibles dans les deux feuillets, ils sont plus rapides et mieux visibles dans l'ectoderme, dont tous les types cellulaires participent à la migration et manifestent une forte activité amiboïde. La vitesse moyenne de progression, déterminée par l'examen individuel des cellules, est de 30-60¹² par heure, et approche celle de la croissance : le rythme de ces deux mouvements varie d'ailleurs parallèlement.

De fortes variations de la vitesse de migration se révèlent dans les zones annelées de l'axe, au niveau de l'ectoderme : la progression se ralentit à l'approche de l'obstacle formé par la gorge des anneaux et s'accélère après leur franchissement. Le déplacement des éléments endodermiques, lié aux contractions du cœnosarc, est passif; il cesse aux abords du point végétatif, où ces cellules semblent adhérer à la mésoglée.

Quel est le rôle des contractions rythmiques du cœnosarc dans la migration des cellules? Des ondes contractiles le parcourent toutes les 3-5 minutes, de la base vers l'apex; elles créent, à chaque systole, un état de surpression hydrostatique qui gagne, par les strates cellulaires et l'hydroplasme, le point végétatif: mis en tension, l'endoderme uni à la mésoglée bombe en avant, en tassant les cellules ectodermiques apicales et celles qui, par migration affluent continuellement au point végétatif. Il en résulte l'expansion de ce dernier, grâce à l'élasticité de sa cuticule chitineuse. Les pressions systoliques ont ainsi un rôle morphogénétique, en repoussant et en répartissant distalement le matériel ectodermique immigré, pendant la phase d'expansion du point végétatif.

Le rôle des contractions se vérifie encore dans les zones proximales de l'axe: la progression cellulaire, ample et rapide durant la systole se ralentit ou s'inverse même au cours du relâchement diastolique. Ces reculs diastoliques, très marqués dans l'endoderme, ont toutefois une amplitude moindre que celle de la progression systolique. De fortes différences des vitesses de progression cellulaire dans les deux feuillets en regard s'observent souvent, notamment au début de la formation des hydranthes : cette indépendance de mouvement des feuillets doit jouer un rôle notable au cours de la morphogénèse.

Ainsi les mouvements cellulaires observés dans la zone de croissance reconnaissent une double origine : mouvements actifs de migration du matériel blastogénétique ectodermique : déplacements passifs, provoqués dans les deux feuillets par les contractions du cœnosarc. Ces deux types de mouvement, relevant de mécanismes indépendants, associent leurs effets au cours de la morphogénèse, et sont sans doute responsables des modalités de la blastogénèse.

EMBRYOGÉNIE EXPÉRIMENTALE. — Inversion du sexe (féminisation) chez l'Urodèle Pleurodeles Waltlii Michah., traité par le benzoate d'æstradiol. Note de M. Louis Gallien, présentée par M. Maurice Caullery.

Des tètards de *Pleurodeles Waltlii Michah.*, traités pendant leur vie larvaire par une solution hydroalcoolique de benzoate d'æstradiol à la concentration de 600 γ /l d'eau, ont leur gonade totalement féminisée. L'inversion du sexe est stable, les femelles peuvent s'accoupler et effectuer leur ponte ovarique. Cependant les œufs ovulés ne sont pas évacués à l'extérieur, par suite de l'inhibition des oviductes qui persistent seulement sous forme d'un court segment ostial.

A la suite des expériences d'inversion sexuelle réalisées chez les Amphibiens Anoures, nous avons repris la question chez les Urodèles et, en particulier, chez Pleurodeles Waltlit Michah., espèce qui, par les facilités de sa reproduction et de son élevage, se prête particulièrement à ces expériences. Les recherches ont été poursuivies sur trois séries de ponte en 1948-1949-1950. Les têtards ont subi, pendant leur vie larvaire, l'action de solutions hydroalcooliques de benzoate d'œstradiol purissime, calculées de manière à réaliser une concentration de 600 γ l de l'eau dans laquelle vivent les animaux. La densité des élevages a été de quatre têtards pour un litre d'eau. L'eau des bacs et la solution d'hormone sont renouvelées tous les 3 jours pendant la durée des expériences et jusqu'à la métamorphose. Celle-ci s'effectue au bout de 2 à 3 mois. A ce moment, le traitement est arrêté et les animaux sont élevés normalement. Le début du traitement a, selon les séries, commencé entre le 11º et le 27º jour après la ponte. A partir du début du traitement et jusqu'à la métamorphose, la température des élevages a été de 24°. Nous résumons ci-dessous les données numériques expérimentales essentielles, dont le détail ne peut être exposé ici.

			Animaux	
	Nbre initial d'animaux en expérience.	Mortalité.	fixés avant et pendant la méta- morphose.	étudiés entre 7 et 29 mois.
A48	31	3	4	. 24
B ₄₈		19	17	24
A49	. 40	9	10	21
Totaux	. 131	$\frac{1}{31}$	31	69

Nous nous attacherons ici aux 69 animaux observés après la métamorphose, à partir du 7° mois, c'est-à-dire à un moment où l'identification des gonades, alors bien différenciées, est facile. Nous réservons ceux qui ont été fixés pendant la vie larvaire et la métamorphose et qui sont destinés à suivre l'étude des processus de l'inversion sexuelle. Mentionnons simplement que le choix de ces animaux a été fait absolument au hasard.

Le résultat est extrêmement simple et net : sur 69 animaux observés entre le 7° et le 29° mois de leur vie, il y avait 68 femelles pourvues de beaux ovaires et un intersexué.

Ce dernier possédait deux testicules, mais, devant chacun d'eux, on observait deux bandelettes ovariennes, témoignant d'une section féminisante qui, dans ce cas, avait été insuffisante pour assurer la stabilité de la féminisation. Pour chaque série, l'examen de témoins de la même pente donna respectivement : 10 $\circlearrowleft \circlearrowleft : 9 \circlearrowleft (A 48); 24 \circlearrowleft \circlearrowleft : 27 \circlearrowleft (B 48); 3 \circlearrowleft : 9 \circlearrowleft (A 49),$ soit au total : 39 $\circlearrowleft \circlearrowleft : 43 \circlearrowleft \circlearrowleft$. La comparaison de ces résultats indique que, sous l'action du benzoate d'æstradiol, aux doses et dans les conditions indiquées, la féminisation de tous les individus a été réalisée. On peut donc inverser les mâles génétiques du Pleurodèle en femelles physiologiques.

Lorsque l'inversion est réalisée, l'inflexion sexuelle reste définitive (sauf pour l'unique intersexué observé). Les ovaires continuent à se développer, les ovocytes effectuent leur vitellogénèse et, au bout d'un an, commencent à se charger du pigment noir caractéristique des œufs mûrs. De sorte que, si l'on examine les ovaires au bout de 18 mois, il n'est pas possible d'observer de différence avec des ovaires normaux. Corrélativement, aucun des animaux ainsi féminisés ne possède la callosité caractéristique des mâles. On pouvait espérer, dans ces conditions, obtenir des femelles physiologiques fonctionnelles, qui eussent été des mâles génétiques, et réaliser le croisement entre deux mâles génétiques, l'un des partenaires du couple étant devenu une femelle physiologique.

En fait, l'expérience n'est pas possible. En effet, dans les conditions expérimentales indiquées, les animaux sont tous dépourvus d'oviducte fonctionnel. Il existe seulement un ostium prolongé par un petit tube court, terminé en cul-de-sac. Les femelles obtenues sont parfaitement capables de s'accoupler et d'effectuer leur ponte ovulaire. Les œufs tombent dans la cavité générale en grand nombre. A titre d'exemple, signalons que nous avons compté, pour deux femelles après accouplement, respectivement 224 et 115. Ces œufs s'accumulent dans le cul-de-sac faisant suite à l'ostium et qui se trouve alors considérablement distendu. Si l'on tarde à faire l'autopsie, on trouve, dans la cavité générale, une bouillie provenant des œufs désintégrés. Cette inhibition de l'oviducte sous l'action de l'hormone femelle reste à expliquer. Les recherches à cet égard sont en cours. Les résultats obtenus avec l'hormone femelle, chez le Pleurodèle, confirment pleinement ceux que Foote (1941) (') et Burns (1938) (2) ont obtenus respectivement chez Amblystoma opacum et Amblystoma punctatum.

⁽¹⁾ J. Exp. Zool., 86, 1941, p. 291.

⁽²⁾ Anat. Rec., 71, 1938, p. 447.

ENTOMOLOGIE. — Observations sur le déterminisme de la récolte du pollen par les colonies d'Abeilles. (Apis mellifica L.). Note de M. Jean Louveaux, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

On admet généralement que les ruches orphelines récoltent peu ou pas de pollen alors qu'une colonie normale en récolte en abondance pendant la belle saison.

Nous nous sommes proposé de vérifier l'exactitude de cette observation et de déterminer les conditions nécessaires et suffisantes pour qu'une colonie d'Abeilles dirige son activité vers la récolte du pollen.

Nous avons utilisé pour nos expériences la trappe à pollen, dispositif maintenant classique. Nous avons pu établir qu'il y avait progression ou régression dans les récoltes de pollen par comparaison de celles-ci avec les récoltes de deux ruches témoins situées au même endroit, entièrement normales et munies de trappes à pollen semblables à celles des ruches en expérience.

Nos premières observations furent faites sur un essaim nu placé sur cire gaufrée. Cet essaim, mis en ruche le 12 mai, a commencé à récolter du pollen le 13 mai. Les quantités récoltées journellement, d'abord faibles, ont été en progression constante. Cette progression a suivi le développement du nid à couvain. On a pu provoquer une augmentation des récoltes en introduisant deux cadres de couvain ouvert (6 juin), puis une nouvelle augmentation (14 juin) par introduction d'un cadre de couvain operculé.

Un second essai a porté sur une colonie de l'année précédente entièrement normale. La reine fut supprimée le 16 mai. Il n'en résulta une baisse dans les récoltes de pollen que vers le 21 mai, au moment où une grande partie du couvain ouvert avait fait place à du couvain operculé. Les cellules royales édifiées furent supprimées le 26 mai. On n'enregistra pas de réaction immédiate à la suite de cet orphelinage définitif, mais une diminution progressive des récoltes de pollen qui devinrent très faibles vers le 1^{er} juin. A ce moment, il n'y avait plus de couvain. Une reprise très nette des récoltes se manifesta peu après par suite de la présence d'ouvrières pondeuses. Cette activité dura jusque vers le 15 juillet. Le 19 juillet, la ponte des ouvrières avait cessé et à partir de ce moment, les récoltes de pollen furent en diminution régulière sans jamais cesser complètement. Au début du mois de septembre, la colonie mourut, mais les récoltes de pollen, très réduites, avaient duré jusqu'à ce moment.

Un troisième essai fut réalisé le 27 juin à partir d'une colonie normale de l'année précédente. Cette colonie fut dédoublée par déplacement de telle sorte que l'on obtint :

Une colonie nouvelle qui fut installée à 5^m de l'ancienne et qui comprenait la reine, le couvain et toutes les jeunes abeilles.

Une souche qui fut laissée sur place et qui comprenait toutes les butineuses, des provisions de miel, des rayons bâtis vides et une reine étrangère encagée.

Dans la colonie nouvelle, les récoltes de pollen cessèrent totalement le 28 juin. Les 29, 30 juin et 1er juillet les récoltes furent respectivement de trois, six et quatre pelotes, c'est-à-dire pratiquement négligeables. A partir du 2 juillet, la progression fut constante et le 6 juillet la colonie avait retrouvé un niveau de récolte comparable à celui des témoins.

Dans la souche, les récoltes continuèrent après le 27 juin, mais furent faibles. Après libération de la reine, le 1^{er} juillet, il y eut une progression mais la colonie resta faible et ne retrouva pas le niveau antérieur des récoltes.

Conclusions. — Nos observations confirment dans leur ensemble celles des apiculteurs, mais l'orphelinage ne provoque qu'après un délai important une baisse visible dans les récoltes de pollen.

La récolte du pollen ne semble pas liée à la présence de la reine, mais beaucoup plus à celle du couvain et des jeunes Abeilles. Une augmentation artificielle du nombre des larves à nourrir sans augmentation de la population adulte provoque un accroissement des récoltes du pollen. De même, une augmentation du nombre des jeunes Abeilles par introduction de couvain naissant. Il serait intéressant de rechercher si cette augmentation est due à un accroissement de l'activité des butineuses ou s'il s'agit d'une régulation intervenant entre les différentes catégories d'ouvrières.

Dans un seul cas, il a été possible de ramener à zéro ou à un niveau très voisin de zéro les récoltes de pollen : c'est le cas de la suppression des butineuses. La régulation sociale signalée par Nelson (¹) et par Beets (²), d'après un travail de Himmer, ne semble pas suffisante pour combler le déficit des butineuses. Dans tous les autres cas, y compris la décrépitude voisine de l'extinction de la colonie, les Abeilles ont continué à collecter du pollen.

On peut donc penser que si l'importance des récoltes de pollen est fonction de l'étendue de la population larvaire et imaginale jeune, consommatrice de pollen, le stimulus conditionnant la récolte du pollen subsiste jusque dans les colonies les plus désorganisées. Nous rapprocherons ces faits de ceux signalés par Roubaud (³) à propos de l'Abeille désocialisée. Roubaud a en effet observé dans un groupe de deux Abeilles, vivant en dehors de toute colonie, la subsistance d'une tendance à la récolte du pollen.

⁽¹⁾ Amer. Bee J., 67, 1927, p. 242-243.

⁽²⁾ Amer. Bee J., 70, 1930, p. 447.

⁽³⁾ Colloque sur les Sociétés animales, Paris, 1950.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — Sur le retournement des ptérothèques chez les Orthoptères Gryllides. Note (*) de M. Robert Sellier, présentée par M. Pierre P.-Grassé.

Chez les Gryllides, et d'une façon générale chez tous les Orthoptères (s. str.), les élytres et les ailes se développent aux dépens d'expansions latérales des méso et métanotum, cachant partiellement les pleures. A un certain stade (généralement l'avant-dernier stade larvaire), ces expansions effectuent une rotation d'environ 260° autour de leur large base d'insertion orientée longitudinalement par rapport au corps. Cette rotation a pour résultat de les amener en position dorsale; de ce fait, leur face primitivement inférieure devient supérieure et les ébauches des ailes recouvrent en partie celles des élytres. Au cours de la mue imaginale, une nouvelle rotation (cette fois de 360°), autour de la base maintenant réduite à un point (pédoncule d'insertion), ramène l'ensemble en position normale, les élytres recouvrant alors les ailes qui se replient longitudinalement. Ce mode, si spécial de développement de l'appareil alaire et connu seulement chez les Orthoptères parmi tous les Insectes hétérométaboles, a été désigné sous le nom d'anastréphoptère [Chopard, 1949 (¹)].

Trois hypothèses peuvent être émises sur le mécanisme de ces retournements successifs des ptérothèques : a. l'action d'un déplacement des insertions musculaires au cours du développement; b. un effet de croissance de certains pleurites (principalement épisternes et épimères méso et métathoraciques qui, à un certain moment, viendraient buter contre l'aisselle des ptérothèques en les obligeant à se redresser) (ceci n'expliquerait d'ailleurs que le premier retournement); c. un mécanisme propre aux ptérothèques elles-mêmes.

Pour vérisser ces différentes hypothèses, nous avons effectué un certain nombre d'expériences sur deux espèces de Grillons : Gryllus campestris L. et Gryllus bimaculatus de Geer.

Expériences. — Elles consistent à transplanter sur la face externe de l'un des bords réfléchis du pronotum d'une larve au 4° stade larvaire, une ébauche d'élytre empruntée à une autre larve du même âge, du même sexe et de la même espèce. L'ébauche est insérée suivant la position normale à cet âge, c'est-à-dire en situation latérale, son extrémité libre dirigée vers le bas. Les ébauches de l'hôte restent en place à titre de témoins.

Résultats. — A la mue suivante, la prise d'un certain nombre de greffons est assurée et au cours des stades ultérieurs, ces greffons conservent, tout en s'accroissant, leur position latérale; mais lorsque se produit, chez l'hôte, le premier retournement des ptérothèques (7° ou 8° stade larvaire chez

^(*) Séance du 23 octobre 1950.

⁽¹⁾ Traité de Zoologie de P.-P. GRASSE, 9, Paris, p. 650.

G. bimaculatus, 9° stade chez G. campestris), le greffon se retourne également et prend, sur le pronotum, une position dorsale. Enfin, au moment de la mue imaginale, le greffon se retourne à nouveau, comme les ptérothèques de l'hôte et donne un élytre normalement constitué.

De ceci il résulte donc que les deux premières hypothèses précédemment émises sont à rejeter, du fait que, d'une part, dans le pronotum il n'existe pas d'insertions de muscles alaires et que, d'autre part, l'insertion des greffons sur la face externe des lobes latéraux du pronotum les soustrait à une action

éventuelle des pleurites sous-jacents.

Seule la troisième hypothèse se trouve donc à retenir. En effet, des coupes histologiques pratiquées dans le ptérothorax, peu de temps avant chacun des retournements, montrent une différence de croissance très importante des cellules hypodermiques entre chacune des faces des ptérothèques, principalement à la base. L'hypoderme de la face concave (aisselle) est beaucoup plus développé (cellules plus hautes et plus serrées, couche chitineuse plus plissée) que celui de l'autre face. Lors de la mue, l'hypoderme de la face concave, en se déplissant, s'allonge donc beaucoup plus que celui de la face convexe et provoque de ce fait le retournement de la ptérothèque. Les détails exacts de ce mécanisme seront précisés ultérieurement.

Indiquons en terminant que des greffons prélevés sur des individus plus jeunes ou plus âgés que le porte-greffe (par exemple greffons du 3° ou 5° stade larvaire transplantés sur des porte-greffes du 4° stade larvaire), évoluent comme des ptérothèques de l'hôte et se retournent en même temps qu'elles.

En résumé, les résultats obtenus ici, et qui semblent pouvoir être étendus à tous les autres Orthoptères (Ensifères et Acridiens), montrent que les retournements si caractéristiques des ptérothèques, dans cet ordre d'Insectes, sont dus à un mécanisme appartenant en propre à l'aile elle-même, indépendamment de toute action d'une autre partie quelconque de la région thoracique. La simultanéité du retournement des ptérothèques greffées avec celles du porte-greffe de même espèce, même lorsque les greffons sont d'âge différent, souligne l'influence du porte-greffe sur le comportement des greffons.

BIOLOGIE MARINE. — Sur la répartition en zones des Diatomées marines fixées. Note (*) de M. Anwar Abdel Aleem, présentée par M. Roger Heim.

Dans la région littorale (la région littorale étant considérée comme s'étendant du niveau des plus hautes mers au niveau des plus basses mers des marées d'équinoxe), certaines des Diatomées fixées présentent une distribution par zone comparable à celle des Algues littorales, particulièrement dans les localités où l'amplitude des marées est régulière. Les Diatomées fixées les plus fréquentes, croissant dans la zone des marées peuvent être classées dans les groupes suivants :

- 1. Espèces croissant exclusivement dans la région littorale supérieure. Ces espèces sont plus souvent exondées qu'immergées. Comme exemple, Achnanthes brevipes Ag. se rencontre sur les côtes, dans la zone des Cyanophycées, au-dessus du niveau des hautes mers avec Calothrix scopulorum et d'autres Cyanophycées. Je propose d'appeler ce groupement : Communauté Achnanthes-Calothrix.
- 2. Espèces croissant exclusivement dans la région littorale basse. Elles sont plus souvent submergées qu'exondées et se trouvent presque toujours plus bas que la zone Ascophyllum nodosum-Fucus vesiculosus. Parmi elles : Achnanthes longipes Ag., Rhoicosphenia marina (W. Sm.) M. Schmidt, Rhabdonema arcuatum (Lyngb.) Kütz., Grammatophora marina (Lyngb.) Kütz. et Licmophora Juergensi Ag. Il est à remarquer que les frustules d'Achnanthes brevipes qui vivent dans la zone la plus élevée montrent, en vue connective, deux chromatophores en plaque alors que les frustules d'A. longipes possèdent des chromatophores nombreux, petits et arrondis. Dans ce genre, ces éléments tendent donc à accroître leur surface quand augmente la profondeur de submersion.
- 3. Espèces s'étendant sur une plus grande hauteur de la zone des marées, mais présentant un maximum à un niveau particulier. Par exemple, Schizonema ramosissima Ag. offre sur les côtes du Sud de l'Angleterre un maximum dans la zone Laurencia-Corallina alors que pour Schizonema Grevillei Ag. il se situe dans la zone de Fucus serratus.
- 4. Espèces se rencontrant à certaines époques dans toutes les zones comme Licmophora gracilis (Ehr.) Grun., Synedra tabulata (Ag.) Kütz., Fragilaria hyalina (Kütz.) Grun., Opephora marina (Greg.) Petit. Pendant la période de croissance maximum des Diatomées, au début du printemps, quand les conditions de nutrition dans le milieu et les autres conditions physiques sont favorables à une multiplication rapide, de nombreuses espèces appartenant à ce dernier groupe se rencontrent dans toute la région intercotidale, même dans la zone des embruns. Mais elles disparaissent assez vite de cette dernière zone lorsque commence le temps chaud, puis disparaissent graduellement du reste de la région littorale. Une disparition descendante similaire a lieu pour la plupart des Diatomées de la région littorale. Pendant l'été, quelques espèces seulement appartenant pour la plupart au groupe littoral inférieur subsistent. Elles passent la saison défavorable réduites à quelques individus qui demeurent dans la région littorale la plus basse ou en eau profonde.

En dehors de la succession des saisons qui affectent la distribution des zones de Diatomées, l'éclairement est un facteur qui joue aussi un rôle. L'ombre protectrice offerte, à mi-marée, dans les fissures et les petites grottes des roches ou sous la végétation assez dense des cuvettes littorales permettent à des espèces de la région littorale inférieure de croître dans ces habitats. Dans le cas où la végétation est trop épaisse et l'habitat trop ombragé, les Diatomées disparaissent, comme sous les Fucus vesiculosus et F. serratus ou sur la face

inférieure des lames de Laminaria situées dans les cuvettes d'eau calme (1).

Quant à la région sublittorale, on ne possède pas actuellement de données exactes en ce qui concerne la profondeur maximum à laquelle les Diatomées fixées peuvent vivre; mais, dans la région de Banyuls, j'ai observé récemment environ 70 espèces, pour la plupart épiphytes sur des Algues (Ectocarpus, Sphacelaria, Halopteris et Polysiphonia) fixées sur un fond rocheux à environ 30 mètres de profondeur. Parmi elles, le genre Mastogloia était abondamment représenté tant comme espèces (14) que comme individus et le genre Cocconeis par 4 espèces dont C. molesta Kütz. et C. scutellum Ehr. étaient les plus abondants. Vient ensuite en importance le genre Synedra (5 sp.) parmi lesquelles S. undulata Bailey était abondant. Les genres Diploneis, Navicula, Amphora et Vitzschia étaient aussi représentés par plusieurs espèces, mais le nombre d'individus de chacune d'elles était relativement très faible, à l'exception des Nitzschia closterium (W. Sm.) Ehr. et Nitzschia longissima Ralfs.

Entremêlées aux filaments d'Algues, se trouvaient, à cette profondeur, de nombreuses spores à l'état de repos du genre planctonique *Chaetoceros*. Sédimentées du plancton, elles semblent passer leur période de repos en eau profonde jusqu'à ce que se manifestent des conditions favorables à leur développement; elles s'élèvent alors, vers la surface, avec les courants ascendants.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — Étude de la dissociation de l'hémocyanine d'Helix pomatia par la méthode des courbes de relargage. Note (*) de MM. Yves Derrien, Jean Roche et M^{me} Georgette Laurent-Tabusse, présentée par M. Maurice Javillier.

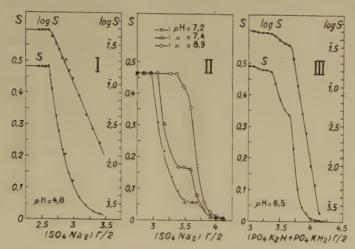
L'ultracentrifugation à divers pH de l'hémocyanine d'Helix pomatia (P. M. = 8,9.10°) a mis en évidence la dissociation réversible de ce chromoprotéide en demi-molécules et en huitièmes de molécule à des pH supérieurs à 7,0 et inférieurs à 4,5; l'existence à l'état paucidispersé d'autres hémocyanines a par ailleurs été établie au moyen de la même méthode (¹).

L'hétérogénéité de ces chromoprotéides se manifeste également dans leur relargage par les sels neutres, mais une relation quantitative entre les données fournies par l'ultracentrifugation (paucidispersion) et les courbes de solubilité des hémocyanines en fonction de concentrations croissantes en un sel neutre (existence de plusieurs constituants de solubilité diverses) n'a pas encore

⁽¹⁾ A. A. ALEEM, Journ. Ecol. London, 38, 1950, p. 75-106.

^(*) Séance du 23 octobre 1950.

pu être mise en évidence (²). Il y avait dès lors intérêt à étendre les recherches déjà poursuivies dans ce domaine à des processus de dissociation étudiés quantitativement par ultracentrifugation après notre premier travail.



Courbes de relargage de l'hémocyanine d'Helix pomatia par différents sels neutres à divers pH: I, sulfate de sodium, pH = 4,7; II, sulfate de sodium, pH = 7,2-7,4 et 8,9; III, mélange équimoléculaire de phosphates mono- et dipotassique, pH = 6,5. Abscisses: concentration en sels neutres exprimés en force ionique (\$\text{\$\gamma\$}\$). Ordonnées: S, concentration en protéine dissoute exprimée en milligrammes d'azote par centimètre cube et log S.

L'hémocyanine d'Helix pomatia se dissocie partiellement (environ 75 % de demi-molécules et 25 % de molécules intactes) sous l'action spécifique de certains sels, alors que d'autres sont à cet égard sans effet (3). Nous nous sommes proposé d'établir des courbes de relargage de ce chromoprotéide à des pH compris (4,8 et 6,5) ou non (7,2,7,4 et 8,9) dans sa zone de stabilité, en présence soit d'un mélange équimoléculaire de phosphates mono- et dipotassique dissociant l'hémocyanine d'Helix pomatia, soit de sulfate de sodium, sel dépourvu d'action sur la taille des particules du pigment.

Quatre lots d'hémocyanine pure ont été préparés, chacun à partir de 5^{ks} d'animaux, au moyen d'une méthode élaborée par l'un de nous (*) et nous avons poursuivi sur eux l'étude projetée. Un exemple des courbes de relar-

⁽¹⁾ T. Svedberg et F. F. Heyroth, *Nature*, 51, 1929, p. 550; T. Svedberg et J. B. Eriksson-Quenssel, *Biol. Bull.*, 71, 1936, p. 498.

⁽²⁾ J. ROCHE et Y. DERRIEN, Bull. Soc. chim. biol., 22, 1940, p. 7.

⁽²⁾ S. BROHULT, Nov. Act., Reg. Soc. sc., Upsal, IV, 12, no 4, 1940, 69 p.; S. BROHULT et K. BORGMANN, p. 429, in vol. jubil. T. Svedberg. Wirksells et Almquist, éd. Upsala, 1 vol., 1945, 731 p.

⁽¹⁾ J. Roche, Essai sur la biochimie générale et comparée des pigments respiratoires, 1 vol., 170 p., Paris, 1936.

gage (°) obtenues dans diverses conditions expérimentales est reproduit sur la figure I; celle-ci illustre l'ensemble, très homogène, de nos résultats.

Les faits suivants se dégagent de nos recherches :

- 1° L'hémocyanine d'Helix pomatia présente dans des milieux riches en sulfate de sodium, à pH 4,8, une homogénéité que traduisent à la fois son ultracentrifugation (³) et son relargage (courbes I). La dissociation de la même protéine dans une solution d'un mélange de phosphates mono- et dipotassique de pH 6,5, va de pair avec l'existence de deux fractions principales (6) de solubilités diverses, dont l'une représente 69 % et l'autre 27 % de la protéine (courbe III). Comme 75-70 % de l'hémocyanine sont alors à l'état de demimolécules et 25-30 % à l'état non dissocié (³), il est légitime d'envisager que la fraction la plus soluble de la protéine correspond aux premières et celle la moins soluble aux molécules intactes.
- 2° Alors que le chromoprotéide est homogène à pH 4,8 en présence de sulfate de sodium (courbes I), son hétérogénéité se manifeste dans les mêmes milieux par l'existence de deux fractions aux pH supérieurs à 7,0 (courbes II). La plus soluble de celles-ci renferme 12 % de l'hémocyanine à pH 7,2, 35 % à pH 7,4 et 90 % à pH 8,9. A ce dernier pH, l'ultracentrifugation en l'absence de sels neutres et à faible concentration en protéines ne révèle l'existence que de huitièmes de molécules (¹).

Conclusions. — La dissociation de l'hémocyanine d'Helix pomatia provoque des modifications de solubilité dont l'étude quantitative a été poursuivie en présence de divers sels et à différents pH. Cette étude a permis de relier les résultats obtenus par l'ultracentrifugation du chromoprotéide et par l'établissement de ses courbes de relargage. Elle présente, de ce fait, un intérêt général en ce qui concerne la signification et l'interprétation de ces dernières.

IMMUNOLOGIE. — Sur les causes de l'activité de la précipitine antiglobuline sur la sérum-albumine. Note (*) de MM. Maurice Doladilhe, Marcel Mazille et Pierre Legrand, présentée par M. Gaston Ramon.

L'activité de la précipitine antiglobuline sur la sérum-albumine s'explique du fait que l'action précipitante s'exerce électivement sur la globuline que le sulfate d'ammonium y laisse toujours subsister.

La précipitation d'un antigène par sa précipitine est une réaction spécifique (1) comme toutes les réactions antigène-anticorps.

(5) Y. DERRIEN, Svensk. Kem. Tidskr., 59, 1947, p. 139.

⁽⁶⁾ Une très faible fraction (4 %), correspondant sans doute à un agrégat, est en outre individualisée sur les courbes III aux plus faibles concentrations en sel précipitantes.

^(*) Séance du 23 octobre 1950.

⁽¹⁾ Opie, Journ. Immunol., 8, 1923, p. 19.

Cette précipitation présente le phénomène de zone; elle ne se produit, en effet, qu'entre deux concentrations C_4 et C_2 (C_4 , C_2) de l'antigène; C_4 est la concentration seuil à partir de laquelle la précipitation s'amorce, croît, passe par un maximum, décroît puis s'annule pour la concentration C_2 au delà de laquelle le précipité est soluble dans l'excès d'antigène.

Mais lorsque l'antigène est constitué par de la sérum-globuline, la spécificité ne paraît plus être observée; la précipitine réagit en effet non seulement sur la sérum-globuline, mais aussi sur la sérum-albumine (2).

Notons cependant qu'il faut beaucoup plus de sérum-albumine que de sérum-globuline pour obtenir la précipitation, ce qui se traduit par un déplacement de la zone vers les concentrations élevées.

Il est cependant difficile de refuser à la précipitine anti-globuline le caractère principal des anticorps: la spécificité, alors que toutes les autres précipitines se comportent comme des anticorps. Nous ne pouvons expliquer cette dualité d'action qu'en l'attribuant à la présence d'albumine dans la globuline (qui conduirait à un anticorps à double spécificité) ou de globuline dans l'albumine (qui lui communiquerait les caractères antigèniques de la globuline).

Les travaux de Tisélius (3) nous invitent à écarter, de suite, la première de ces hypothèses pour adopter la seconde; ils démontrent, en effet, que la sérum-albumine est toujours souillée de sérum-globuline (dans la proportion de 20 à 25 %), alors qu'au contraire la sérum-globuline n'est jamais souillée de sérum-albumine.

C'est également la conclusion de Colette Magis et Michel Machebœuf (4), de Francis Tayeau et Micheline Florentin (8).

Pour soumettre la seconde hypothèse au contrôle expérimental, il faut d'abord extraire de la sérum-albumine ces souillures globuliniques. La dialyso-électrolyse, due à l'un de nous (6), est, à notre connaissance, la seule méthode qui permette de précipiter, sans la dénaturer, sous forme d'un protéide de consistance visqueuse, la globuline que le sulfate d'ammonium laisse toujours subsister dans la sérum-albumine.

Nous avons ensuite comparé le pouvoir précipitant de la précipitine antiglobuline sur :

⁽²⁾ DEMME, La cellule, 24, 1907, p. 315.

⁽³⁾ Tra. Farad. Soc., 33, 1937, p. 524.

⁽⁴⁾ Bull. Soc. Chim. Biol., 17, 1945, p. 302.

⁽⁵⁾ Bull. Soc. Chim. Biol., 17, 1945, p. 314.

⁽⁶⁾ MAZILLE, Thèse doct. ès Sciences, Montpellier, 1944.

- a. la sérum-albumine totale (obtenue par fractionnement au sulfate d'ammonium);
- b. le protéide visqueux (globuline) extrait de la sérum-albumine totale par dialyso-électrolyse;
- c. la sérum-albumine purifiée, c'est-à-dire débarrassée de ce protéide visqueux.

Précisons que toutes ces solutions sont soigneusement ramenées au même volume.

Nos expériences ont porté sur le Mouton, le Cheval et le Bœuf; nous avons utilisé comme anti-sérum le sérum du Lapin préparé par les globulines correspondantes.

Le coefficient pH des mélanges constitués par 1^{cm³} d'anti-sérum et 1^{cm³} des solutions portées à des dilutions *l* croissantes s'est maintenu pour toutes ces expériences entre 6,5 et 6,8.

Le tableau ci-dessous donne, pour le sérum de Mouton, un exemple des résultats obtenus.

l'indique les dilutions auxquelles sont portées les solutions, les signes + ou — indiquent respectivement la présence ou l'absence de précipitation.

l.	Sérum-albumine totale.	Sérum-albumine purifiée.	Protéide visqueux.
0	–	· Annahaman .	-
5		Marie Contract	1 1-3
10	6 - 10 m	- In-	noon.
15	+	101-4,000	+
25	+++	4 1 11 - 1111-	+++
50	++		++
75			+
100		Parameter Street	
150		4-57-72-1	in a ton
200	'		

L'activité de la précipitine se limite à la sérum-albumine totale et au protéide visqueux y contenu; les zones de précipitation sont identiques.

L'action de la précipitine anti-globuline sur la sérum-albumine totale s'exerce donc électivement sur le protéide visqueux qu'elle contient. D'ailleurs, la sérum-albumine purifiée, c'est-à-dire privée de ce protéide visqueux ne réagit pas à la précipitine.

Ces faits démontrent que :

- a. le protéide visqueux s'identifie bien à la sérum-globuline;
- b. la non-spécificité attribuée par Demme à la précipitine anti-globuline n'est qu'apparente. La confusion est due à l'imperfection de la méthode de fractionnement par le sulfate d'ammonium qui fournit une sérum-albumine souillée de globulines.

A 15140" l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 17h.

L.B.

ERRATA.

(Comptes rendus du 18 septembre 1950.)

Note présentée le 11 septembre 1950, de M. André Blanc-Lapierre, Quelques modèles statistiques utiles pour l'étude du bruit de fond :

Page 566, 17° ligne, au lieu de $E\{|X|\}$, lire $E\{|X|^2\}$.

» 567, 8° », au lieu de $\Phi(u_1, u_2) + ..., lire \Phi(u_1, u_2) = ...$